N° d'ordre : 115

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Jean Jacques MAÏSSEU

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse - Contribution à l'étude des structures cristallines. Étude cristallographique et magnétique de cristaux organiques.

2e Thèse - Régulation industrielle automatique.

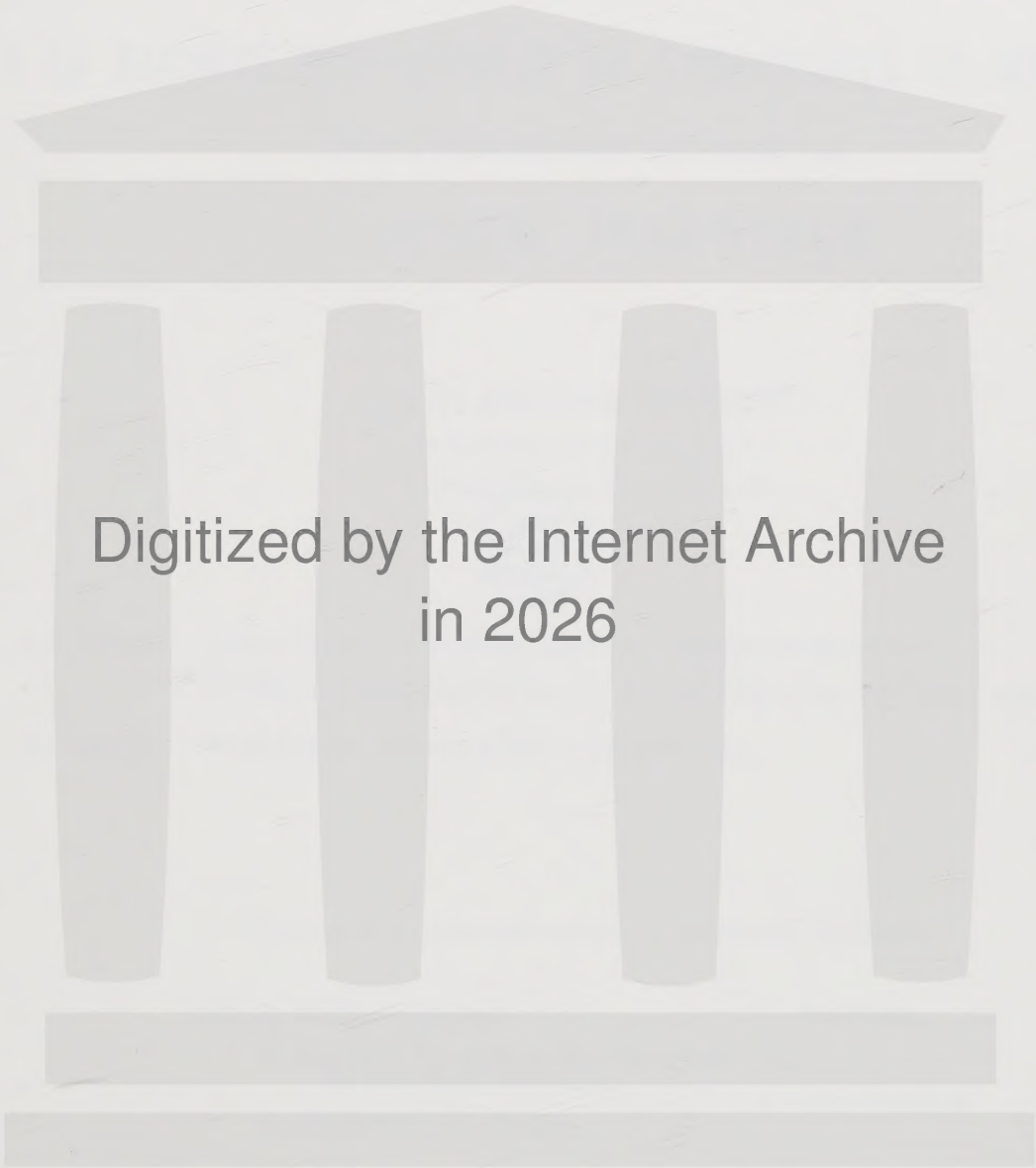
Soutenues le 22 juillet 1966, devant la Commission d'Examen

MM. R. GAY, Professeur..... *Président*

A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, Professeur..... } *Examinateurs*

J. CLASTRE, Professeur..... }

— 1966 —


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549617_0009

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° d'ordre : 115

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Jean Jacques MAÏSSEU

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse - Contribution à l'étude des structures cristallines.
Étude cristallographique et magnétique de cristaux organiques.

2e Thèse - Régulation industrielle automatique.

Soutenues le 22 juillet 1966, devant la Commission d'Examen

MM. R. GAY, Professeur..... *Président*

A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, Professeur..... } *Examinateurs*

J. CLASTRE, Professeur..... }

— 1966 —

Université
de
Bordeaux

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. QUELET ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Melle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD..... Botanique
M. GENEVOIS..... Chimie biologique et Phys. vég.
M. CAU..... Physique expérimentale
M. BRUS..... Chimie
M. AVEL..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER..... Mécanique rationnelle
M. WEILL..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales
M. LAFON..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL..... Biologie animale
M. SERVANT..... Physique
M. CALAS.....Chimie organique
M. GAY..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....Chimie physique

M. SCHOELLER..... Géologie

M. DAVID..... Biologie végétale

M. COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique

M. CAMBAR..... Biologie animale

M. VIGNEAUX..... Géologie

M. PANOUSE..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON..... Oenologie et chimie agricole

M. RISS..... Mathématiques

M. GUIZONNIER..... Physique

M. HAGET..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER..... Chimie minérale

M. ALLARD..... Chimie

M. CREAC'H..... Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE..... Mécanique physique

M. PATY..... Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE..... Physique -C.S.U. de Pau -

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN.....Radioélectricité

M. ENNOUCHI..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME..... Botanique

M. FRAINNET..... Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS..... Chimie -C.S.U. de Pau -

M. HOARAU..... Chimie physique

M. LALANDE..... Chimie appliquée

M. MARCHAND..... Chimie

M. GOTTIS..... Géologie dynamique

M. LEMANCEAU..... Chimie

M. CLASTRE..... Cristallographie physique

M. BLONDEL..... Mathématiques

M. SOURISSEAU..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N. -

M. JOUSSOT-DUBIEN.....Chimie M.P.C. - S.P.C.N. -

M. MAYER..... Physique - C.S.U. de Pau -

Mlle FAURE-MURET.....Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle LAFFITTE..... Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU..... Chimie

M. PETIT..... Physique corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. CARDO..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF..... Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

M. LASCOMBE..... Chimie

M. N... .....Calcul infinitésimal

M. RIMPAULT.....Physique théorique

Maître de Conférences honoraire - M. de PUYMALY

Maître de Conférences associé - M. TRAN TRONG

Maîtres de Conférences

M. BONASTRE.....	Chimie - C.S.U. de Pau -
M. BARETS.....	Biologie animale
M. GROMB.....	Chimie -C.S.U de Pau-
M. BELLON.....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciendes du Maroc)
M. HARDY.....	Chimie minérale
M. BERTHE.....	Mathématiques - C.S.U. de Pau -
Mme VINH MAU.....	Physique théorique
M. BOUSSEAU.....	Physique
M. RIBEREAU-GAYON P.....	Chimie oenologie
M. PINEAU.....	Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. DUBOST.....	Physique - C.S.U. de Pau -
M. DUPUY.....	Physique - C.S.U. de Pau -
M. MENNRATH.....	Physique
M. LEVEQUE.....	Géologie approfondie
M. ANDRE.....	Biologie générale
Mlle DUTRIEU.....	Physiologie animale
Mme PETIT.....	Physique
M. RAULT.....	Chimie minérale
M. BOUAS-LAURENT.....	Chimie organique
Mme LEHMANN.....	Calcul des probabilités
M. LEHMANN.....	Mathématiques
M. MATTENET.....	Mathématiques - C.S.U. de Pau -

Conseiller Administratif - M. LLORENS

A MES PARENTS

A Monsieur le Professeur PACAULT

A Monsieur le Professeur GAY

A Monsieur le Professeur CLASTRE

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, et à l'Institut de Magnéto-Chimie.

Je remercie Monsieur le Professeur PACAULT de m'avoir accueilli dans son service, je lui exprime ma vive reconnaissance pour ses conseils, ses encouragements et ses critiques bienveillantes.

Je remercie Monsieur le Professeur GAY pour ses conseils et opinions judicieux, ainsi que pour la bienveillance avec laquelle il me reçut pendant de nombreux mois, dans son laboratoire.

Que Monsieur le Professeur CLASTRE trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir guidé au cours du travail de la détermination des structures cristallines, et de m'avoir fait profiter de son expérience.

Je remercie tous mes camarades de laboratoire pour leur cordialité, leur gentillesse et leur aide, et plus spécialement Messieurs GAULTIER et HAUW.

J'adresse mes vifs remerciements à toutes les personnes et les techniciens à qui j'ai eu recours, pour leur aide dévouée et compétente, au cours de la réalisation de la partie matérielle et expérimentale de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Première partie :

STRUCTURE CRISTALLINE DE L'α -CHLOROACETOPHENONE

I - Rappels théoriques.

II - Structure cristalline de l'α -chloroacétophénone.

III - Description et discussion de la structure.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Deuxième partie :

ETUDE DES VARIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DU 1-1'-DIPHENYL-2-PICRYL-HYDRAZYL.

I - Préparation, étude de la décomposition du D.P.P.H.

II - Etude cinétique de la réaction de préparation.

III - Méthode de purification.

IV - Technique de préparation.

V - Variétés cristallines du D.P.P.H.

VI - Hypothèse de répartition des molécules.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Troisième partie :

APPAREIL PERMETTANT L'ORIENTATION ET LA FIXATION DE CRISTAUX.

I - But .

II - Description.

III - Manipulation.

IV- Mesures goniométriques.

V - Détermination des anisotropies magnétiques de l'α-chloroacétophénone.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Quatrième partie :

FOUR MONTE SUR DIFRACTOMETRE.

I - Introduction.

II - Description.

III - Régulation thermique.

IV - Performances.

V - Réglage de l'appareil.

VI - Evaluation de la précision des résultats.

VII- Mesure du coefficient de dilatation du Nickel.

VIII - Détermination du paramètre de la maille cristalline du CsCl.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

- INTRODUCTION -

Le 1.1'-diphényl-2-picryl-hydrazyl cristallisé, plus brièvement appelé D.P.P.H., est utilisé à de nombreuses fins. Au laboratoire, il sert d'étalon pour les mesures faites en résonance paramagnétique électronique. Le sujet de recherche qui nous était proposé était de déterminer le domaine de délocalisation de l'électron célibataire du radical libre. Il fallait donc déterminer la structure cristalline du D.P.P.H. et le tenseur des susceptibilités magnétiques. Il n'est pas possible de trouver du D.P.P.H. suffisamment pur dans le commerce. Nous avons tout d'abord mis au point un procédé technique de préparation. Les cristaux de D.P.P.H. obtenus à partir de différents solvants n'ont pas des caractéristiques cristallographiques identiques, une étude nous a permis de sélectionner les cristaux correspondant au D.P.P.H. pur. Ces premières difficultés étaient peu de chose en regard de celles soulevées lors de la tentative de détermination de la structure cristalline. Monsieur le Professeur CLASTRE nous proposa alors de déterminer la structure de l'α-chloroacétophénone, pour nous familiariser avec les techniques utilisées pour la détermination des structures.

Le laboratoire de cristallographie de l'Institut de Magnéto-Chimie possède quatre diffractomètres, mais aucun n'est construit pour permettre l'étude du comportement cristallographique de poudres portées à une température déterminée. L'intérêt d'études dilatométriques et de celles portant sur les changements de phase est connu, aussi la mise au point d'un tel appareil était nécessaire.

Parallèlement, nous avons construit un appareil permettant d'avoir une plus grande précision sur les mesures d'anisotropie magnétique et qui, primitivement, était destiné à faciliter les mesures d'anisotropie du D.P.P.H. Les mesures ont été faites sur des cristaux d' α -chloroacétophénone.

STRUCTURE CRISTALLINE DE L'α -CHLOROACETOPHENONE

I.1 - RAPPELS THEORIQUES -

1.1 - Introduction -

La détermination d'une structure cristalline revient à connaître en chaque point de la maille, la valeur de la densité électronique.

Expérimentalement, nous obtenons à partir des clichés les carrés des modules des facteurs de structure. Nous avons la relation :

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(h,k,l) \exp\left[-i2\pi(hx + ky + lz)\right] \quad (1)$$

V_o : volume de la maille

$\rho(x,y,z)$: densité électronique

x,y,z : coordonnées d'un point de la maille, dans le système de référence du cristal a, b, c

$F(h,k,l)$: facteur de structure

L'expression (1) montre que le calcul de $\rho(x,y,z)$ revient à déterminer la phase de chaque facteur de structure.

Par réciprocité, nous avons :

$$F(h,k,l) = V_o \iiint_{x\,y\,z} \rho(x,y,z) \exp\left[i.2\pi(hx + ky + lz)\right] dx\, dy\, dz \quad (2)$$

1.2 - Détermination des Facteurs de Structure Expérimentaux $F_o(h,k,l)$ -

1.2.1 - Mesure des intensités des taches de diffraction

Ces mesures sont effectuées à partir de clichés obtenus sur un rétigraphe de De Jong. On obtient sur les rétigrammes, les photographies "plan par plan" de l'espace réciproque du cristal.

Sur un même plan, les taches de diffraction ont des formes semblables, un dispositif mécanique d'intégration les rendant homogènes en intensité. Les mesures d'intensité se font par comparaison visuelle avec une échelle de taches de référence dont les intensités de noircissement varient selon une progression géométrique de raison 1,15. Nous avons :

$$I = r^d \qquad (3)$$

I : intensité de la tache

r : raison géométrique de l'échelle

d : densité de noircissement.

L'échelle est obtenue en exposant un film aux rayons X, le temps de pose pour passer d'une tache à l'autre, variant en progression géométrique de raison 1,15.

Cette méthode de comparaison visuelle est rapide et précise mais, malaisée. L'oeil se fatigue rapidement et, au bout d'un certain temps, les mesures effectuées ne sont plus reproductibles, aussi, nous nous sommes attachés à opérer dans des conditions de moindre fatigue oculaire.

L'intensité lumineuse régnant dans la pièce est gardée constante, et aussi peu différente que possible, de celle de l'écran lumineux éclairant par transparence le rétigramme et l'échelle.

Le maximum de précision des mesures coïncide avec la "zone de noircissement" où l'oeil est le plus sensible, ce qui a lieu pour des intensités moyennes. Le temps de pose des rétigrammes varie de façon que chaque tache ait, au moins une fois, une intensité correspondant à la zone de plus grande sensibilité de l'oeil. Les clichés successifs d'un même plan de l'espace réciproque ont des temps de pose aux rayons X variant comme 1 ; 3 ; 9 ; 27. Ensuite, nous effectuons un réajustement à une même échelle des intensités relevées sur ces clichés.

1.2.2 - Expression algébrique des facteurs de structure $F_o(h,k,l)$

Le facteur de structure $F_o(h,k,l)$ est égal à la racine carrée de l'intensité de la tache correspondant à la réflexion, par la famille de plans (h,k,l) du cristal du faisceau de rayons X. L'intensité mesurée sur les rétigrammes ne correspond pas à l'intensité transmise par le cristal. L'intensité mesurée est reliée au $F_o(h,k,l)$ par la formule :

$$F_o(h,k,l)^2 = \frac{1}{A.L.P} \cdot I_{mes} \qquad (4)$$

I_{mes} : intensité mesurée visuellement

P : facteur de polarisation

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

θ : angle de Bragg de la tache (h,k,l)

L : facteur de Lorentz

Il tient compte du temps de traversée de la sphère d'Ewald par le noeud réciproque (h,k,l).

$$\frac{1}{L} = \sin 2\theta \left(1 - \frac{\sin^2 h + \sin^2 \alpha - 2 \sin h \sin \alpha \cos 2\theta}{\sin^2 2\theta}\right)^{1/2} \quad \text{(Gay 1954)}$$

h : hauteur angulaire du plan réciproque contenant la tache h, k, l

α : angle d'incidence des rayons X

A : coefficient d'absorption

$$A = \frac{I'}{I_o} = \exp(-\mu \rho x)$$

I_o : intensité du faisceau incident
I' : intensité transmise par le cristal
μ : coefficient d'absorption massique
ρ : densité
x : épaisseur de cristal traversée par les rayons X.

1.3 - Influence de l'Absorption sur la Valeur des F_o -

Il n'est pas possible de faire une correction systématique de l'absorption, celle-ci étant liée aux dimensions géométriques du cristal. Les programmes de calcul que nous avons employés ne tiennent pas compte de ce facteur. Dans la plupart des cas, il n'est pas utile d'y faire attention. Housty (1965) a montré que la variation du coefficient d'absorption calculée pour un cristal de forme cylindrique n'entraîne qu'une erreur, dont l'ordre de grandeur est, au plus, égale à l'erreur expérimentale des mesures d'intensité. Les résultats sont identiques pour un cristal de section carrée, cas du cristal d'α-chloroacétophénone. Il n'en va pas de même pour les cristaux ayant la forme d'une plaquette, cas de ceux du D.P.P.H.

Afin de justifier l'échec, d'une part, de la statistique de Wilson, d'autre part, de la tentative de détermination de la structure cristalline du D.P.P.H., nous allons montrer quel est l'ordre de grandeur atteint par les variations du coefficient d'absorption, et son influence sur la valeur des F_o (facteur de structure observé).

Evans (1952) a calculé le coefficient d'absorption pour tous les noeuds appartenant au plan zéro, c'est-à-dire celui contenant les taches d'indices h k o ou h o l ou o k l, pour un cristal parallélépipédique.

La formule est :

$$A = \frac{1}{\mu_1^2} \cdot \frac{\sum^j Z_j}{S} \qquad (5)$$

μ_1 : coefficient d'absorption linéaire ($\mu_1 = \mu . \rho$)
S : section plane du cristal, le plan de la section est celui formé par le faisceau incident et les faisceaux réfléchis, correspondant aux noeuds du plan zéro.

Z_j : domaine d'absorption du cristal, numérotés 1, 2, 3, 5, 6, 7 (fig. I,1)

$$Z_j = \int \exp \left[-\mu (t_1 + t_2) \right] ds \qquad (6)$$

Les limites du domaine j sont arbitraires, elles sont destinées à faciliter le calcul de l'intégrale (6). Pour cela, il suffit que les domaines aient leurs limites parallèles aux faisceaux incident et réfléchi, ou parallèles au bord du cristal. La figure I,1 montre une décomposition possible du cristal en domaines.

t_1 : est la longueur traversée par le faisceau incident dans le cristal avant d'être réfléchi

t_2 : est la longueur traversée par le faisceau réfléchi dans le cristal.

La seule caractéristique qui tienne compte de la nature chimique du cristal est le facteur μ.

Le calcul effectué tache par tache pour un cristal de titanate de barium, forme quadratique, dont les dimensions sont 0,160 x 0,071mm, soit un rapport de 2,2, donne les résultats suivants :

Pour le noeud 203 $\qquad A = \dfrac{\sum Z_j}{\mu^2 \, S} = 0,148$

Pour le noeud 501 $\qquad A = 0,216$

Soit 30 % de variation pour A.

Le facteur déterminant de cette variation est la forme géométrique du cristal. Dans le cas du D.P.P.H., le rapport des dimensions, longueur sur largeur, est de l'ordre de 1/6. Nous pouvons affirmer sans avoir fait le calcul, que l'ordre de grandeur de la variation de A serait du même ordre. Il n'est plus

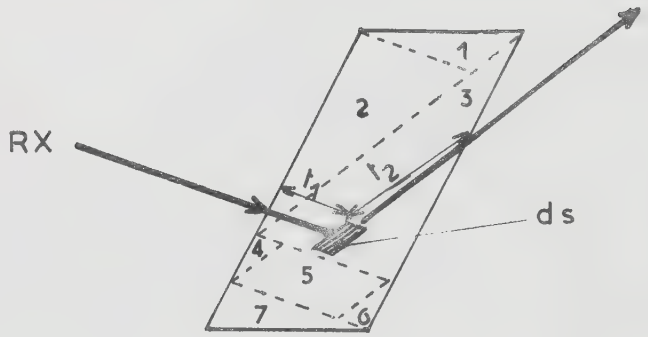


FIG I 1 . Décomposition en domaines d'intégration.

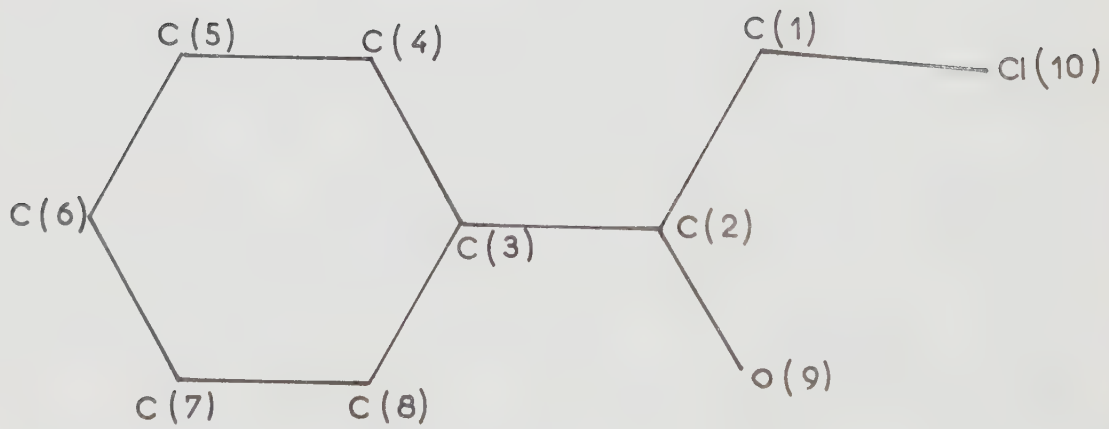


FIG I 2 . Formule développée

étonnant que la statistique de Wilson portant sur l'intensité moyenne des taches n'ait pas donné les résultats escomptés, de même que les tentatives de détermination de la structure du D.P.P.H. ne puissent conduire à des facteurs de reliabilité satisfaisants.

1.4 - Fonction de Patterson -

C'est la transformée de Fourier des intensités $F_o(h,k,l)^2$. Nous avons :

$$p(u,v,w) = \frac{2}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l \left[F(h,k,l)\right]^2 \cdot \left(\cos 2\pi (hu + kv + lw)\right) \qquad (7)$$

C'est aussi le carré de convolution de la densité électronique.

$$p(u,v,w) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \int \rho(x,y,z) \cdot \rho(x-u,\ y-u,\ z-w)\, dx\, dy\, dz \qquad (8)$$

L'intérêt de cette fonction est que chacun de ses maximas est situé à une distance de l'origine égale à une des distances interatomiques de la structure. Ces pics ou pseudo-atomes sont très nombreux, pour N atomes dans la maille, il y aura N(N-1) pseudo-atomes. Chaque pseudo-atome est environ huit fois plus volumineux qu'un atome réel. Par suite, l'interprétation d'une pareille fonction est toujours difficile. Il est plus aisé de travailler sur la fonction de Patterson relative à la distribution des masses ou pics correspondants, on a :

$$\Pi(u,v,w) = \frac{2}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_\ell \left[\hat{F}_o(h,k,l)\right]^2 \cdot \cos\left(2\pi(hu + kv + lw)\right) \quad (9)$$

$\Pi(u,v,w)$ est le carré de convolution de la distribution atomique $\delta(x,y,z)$

$$\delta(x,y,z) = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_\ell \hat{F}_o(h,k,l) \quad \exp\left(-i\,2\pi(hx_j + hy_j + lz_j)\right) \quad (10)$$

x_j, y_j, z_j sont des coordonnées du j ème atome.

$\hat{F}_o(h,k,l)$ est le facteur unitaire de structure, ou transformée de Fourier de la distribution atomique.

$$\hat{F}_o(h,k,l) = \frac{F_o(h,k,l)}{\bar{f}} = \exp\left(-i\,2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad (11)$$

$\bar{f}$, est la moyenne géométrique des facteurs de diffusion des atomes. Le facteur de diffusion étant la transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome.

Mais, à cause des erreurs expérimentales et du fait que nous n'avons pas une série comportant un nombre infini de termes $\left[\hat{F}_o(h,k,l)\right]^2$ la ponctualisation n'est pas aussi bonne qu'on aurait pû le souhaiter. La définition des facteurs unitaires est rigoureusement valable pour une structure faite d'atomes identiques, voire "semblables".

On est ainsi amené à utiliser des fonctions ponctualisantes et à calculer :

$$\sum M \cdot F_H \exp(-i\,2\pi\,HX)$$

$M = b^q e^{nb\gamma}$

$b = \frac{\sin\theta}{\lambda}$

q , N, γ , constantes fixées à l'avance et choisies en fonction de la structure pour donner la meilleure ponctualisation possible.

En fait, pour déterminer la structure, nous avons utilisé la fonction Q(u,v,w) définie par Gay et Clastre (1956), donnant en général une ponctualisation suffisante de la fonction de Patterson, ce qui était le cas pour l'α-chloroacétophénone.

$$Q(u,v,w) = \frac{2}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_{l_o}^{\infty} |F_o(h,k,l)| \cos 2\pi(hu + kv + lw) \qquad (12)$$

Les maximas de cette fonction se produisent aux mêmes endroits que les pseudo-atomes de $P(u,v,w)$, des détails y apparaissant avec plus de netteté.

1.5 - Projections -

La projection de la fonction Q(u,v,w) parallèlement à la rangée [p, q, r] est la transformée de Fourier de la section dans l'espace réciproque de F(h,k,l) par le plan ((p, q, r)) .

Si le plan ((p, q, r)) passe par l'origine de l'espace réciproque, l'intensité des pics observés correspond à la somme des intensités des pics le long de la perpendiculaire au plan ((p, q, r)).

Si ce plan ne passe pas par l'origine, l'intensité des pics observés est fonction de la côte de ces pics au-dessus du plan de projection. Par exemple, pour un plan $px + qy + rz = \pm 1$ de l'espace réciproque, les pics situés à la côte 0 dans l'espace de Patterson sont positifs, ceux situés à la côte 1/2 sont négatifs, ceux situés à la côte 1/4 sont nuls.

1.6 - Sections -

La section de la fonction Q par un plan (p,q,r) passant par l'origine, est la transformée de Fourier de la projection de la distribution des termes F(h,k,l) parallèlement à $[[p,q,r]]$.

Si le plan (p,q,r) ne passe pas par l'origine, il faudra faire la transformée de Fourier de la projection de la distribution des termes F(h,k,l) dont l'intensité est modulée par un terme exponentiel, par exemple, une section à la côte w_o s'écrit :

$$p(u,v,w_o) = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \left[\sum_l |F(h,k,l)|^2 \exp(i2\pi l w_o) \right] \cos 2\pi (hu+kv)$$

Après avoir fait une projection, il est possible d'émettre une hypothèse que l'on vérifiera en faisant une fonction signe. Mais, avant, il faut déterminer le facteur d'échelle K, et le facteur d'agitation thermique Bm, au moyen d'une soustraction du pic origine sur la projection de la fonction de Patterson.

1.7 - Facteur d'Echelle K -

C'est le facteur par lequel il faut multiplier tous les F_o pour que $\sum F_o(h,k,l) = \sum F_c(h,k,l)$

$$F_c(h,k,l) = f_i \, e^{-BR^2} \sum_j \exp(2\pi i).(hx_j + ky_j + lz_j) \qquad (13)$$

f_i : facteur de diffusion

R : $\frac{2\sin\theta}{\lambda}$

θ : angle de Bragg

λ : longueur d'onde du faisceau de R.X

B : facteur d'agitation thermique.

1.8 - Facteur d'Agitation Thermique -

Un atome dans un cristal vibre autour de sa position moyenne, ce mouvement est appelé agitation thermique.

Soit σ, l'écart type chiffrant l'écart de l'atome avec sa position d'équilibre, en supposant que le mouvement de vibration est isotrope :

$$B = 8\pi^2 \sigma^2 \qquad (14)$$

1.9 - Soustraction au Pic Origine sur la Projection de la Fonction de Patterson -

Le pseudo-atome à l'origine est très intense. Son intensité est égale à $\sum_j Z_j^2$, Z_j étant l'intensité diffusée par l'atome j dans la direction $\theta = 0$. Les autres pseudo-atomes sont beaucoup moins intenses : la masse ponctuelle d'un pseudo-atome est égale à $Z_i Z_j$, produit des intensités diffusées par les atomes i et j, ce pseudo-atome étant à une distance de l'origine égale à celle séparant les deux atomes i et j en grandeur et en direction.

Pour faire disparaître le pseudo-atome à l'origine, il faut soustraire à toutes les valeurs $\left|F(h,k,l)\right|^2$ la contribution de ce pseudo-atome, égale à :

$$\sum_j f_j \, e^{-BR^2}(h,k,l)$$

$$F_p^2(h,k,l) = K^2 \left|F_o(h,k,l)\right|^2 - \sum_j f_j^2 \exp BR^2(h,k,l) \qquad (15)$$

$F_p(h,k,l)$: facteur de structure modifié dont la synthèse de Fourier donne la soustraction souhaitée.

1.10 - Fonction Signe -

C'est la synthèse de Fourier

$$\rho(x,y,z) = \sum_h \sum_k \sum_l S(h,k,l)\, F_o(h,k,l) \cos 2\pi(hx + ky + lz) \qquad (16)$$

S(h,k,l) : signe attribué au facteur de structure observé

$\rho(x,y,z)$: est la densité électronique.

1.11 - Fonction Différence -

Son intérêt est de permettre de voir quels sont les atomes mal placés ou mal agités, et de corriger ce défaut.

C'est la synthèse de Fourier.

$$D(x,y,z) = \sum_h \sum_k \sum_l S(h,k,l) \left[F_c(h,k,l) - F_o(h,k,l)\right] \cos 2\pi(hx+ky+lz)$$

1.12 - Extinction Primaire, Extinction Secondaire -

Ces phénomènes ne sont sensibles que pour les taches dont l'intensité est suffisamment forte. Un cristal est toujours constitué d'un assemblage de petits éléments "mosaïque".

a) L'extinction primaire ne se présente que dans les cristaux réels suffisamment parfaits, c'est-à-dire constitués d'un ensemble restreint d'éléments mosaïques. Au bout de quelques microns, l'intensité du faisceau direct s'annule et l'intensité observée n'est pas comparable avec la valeur théorique égale à :

$$\left[\frac{1}{K} \cdot F_c(h,k,l)\right]^2$$

b) Ces petits éléments peuvent ne pas avoir la même orientation. Seuls les éléments dont l'orientation satisfait à la relation de Bragg diffractent, les autres forment écran. Il est possible de corriger cette extinction en calculant un coefficient d'extinction S.

1.13 - Méthode des Moindres Carrés -

C'est une méthode d'affinement utilisée pour déterminer les valeurs les plus probables des positions atomiques à partir de valeurs approchées si ces dernières ne sont pas trop éloignées des valeurs réelles. Soit u_j les valeurs initiales, résultat de l'hypothèse faite pour la structure. Les j paramètres sont les positions atomiques, les facteurs, B,K. Nous avons alors un système de m équations à j inconnues, ou m est le nombre de réflexions.

$$\sum_{m} \left[\sum_{j=1} f_j \exp(Hu_j) = KF_o \quad (H) \right]$$

K étant la jème inconnue.

Il s'agit de rendre minimale l'expression :

$$M = (K^2F_o^2 - F_c^2)^2 \qquad (17)$$

M est rendu minimum en calculant de nouveaux paramètres u'j avec $u'j = u_j + du_j$.

Les du_j sont déterminés à partir des "équations caractéristiques" voir (18).

Le calcul complet serait trop long et d'un volume dépassant les capacités de l'ordinateur I.B.M. 1620 utilisé au laboratoire. Aussi se contente-t-on de prendre les termes diagonaux de la matrice constituée par les coefficients des du_j dans ces "équations caractéristiques". Soit,

w'_j : les valeurs correspondantes des paramètres si l'on avait fait le calcul avec la matrice complète

v_j : les valeurs réelles des paramètres

w_j : les valeurs des paramètres rendant l'expression la plus minimale possible ($w_j \neq v_j$ à cause des erreurs expérimentales commises sur les intensités).

On montre que, si $u'_j \neq w'_j$, par contre les séries $u_j^{(n)}$ et $w_j^{(n)}$ sont convergentes et tendent vers la même limite, si l'on définit :

$$u'_j = u_j + du_j \qquad w'_j = w_j + dw_j$$

$$u''_j = u'_j + du'_j \qquad w''_j = w'_j + dw'_j$$

$$u_j^{(n)} = u_j^{(n-1)} + du_j^{(n-1)} \qquad w_j^{(n)} = w_j^{(n-1)} + dw_j^{(n-1)}$$

La série $u_j^{(n)}$, contenant toujours plus de termes que $w_j^{(n)}$, de l'ordre d'une dizaine pour deux ou trois.

Il se peut que la série des $u_j^{(n)}$ ne soit pas convergente, ce cas se produisant lorsque les valeurs u_j sont par trop inexactes.

$u_j^{(n)} \longrightarrow w_j$, seulement si la distance correspondant aux pseudo-atomes des fonctions de Patterson relatives aux $F_o(h,k,l)$ et aux $F_{u_j}(h,k,l)$ n'est pas supérieur à r.
r étant le rayon des atomes, supposés semblables dans la maille.

Le rayon des pseudo-atomes sera égal à 2r. Il s'agit d'amener tous les atomes de la fonction $F_{u_j}(h,k,l)$ à être confondus avec ceux de la fonction $F_o(h,k,l)$. Ceci n'est possible que si l'on peut confondre les pseudo-atomes correspondants, le "pouvoir dispersif" de la méthode des moindres carrés est tel que deux pseudo-atomes dont la distance entre les centres est inférieure à r, sont indistinguables ; dans le cas présent, et pour des atomes de carbone, si l'on donne aux atomes ou à un seul d'entre eux, des positions s'écartant de plus de 0,6 Å des positions réelles , il n'y aura pas de minimisation possible.

$$du_j^{(n)} = \frac{\sum_{h,k,l} W(KF_o - F_{u_j}^{(n-1)}) \frac{dF_{u_j}^{(n-1)}}{d_{u_j}^{(n)}}}{\sum_{h,k,l} \frac{F_{u_j}^{(n-1)}}{u_j^{(n-1)}}} \qquad (18)$$

(18) étant la forme de l'équation caractéristique appliquée dans les calculs que nous effectuons.

$$W = \frac{1}{\sigma_t^2 |F_o|}$$

W est un facteur de pondération, en supposant que les erreurs commises sur la valeur des F_o sont aléatoires. L'incertitude est fonction de l'intensité. σ_t est l'écart type.

Nous avons utilisé deux types de programme :

- Affinement sur les positions atomiques, sur le facteur K, B_m(facteur d'agitation thermique commun à tous les atomes).

- Affinement sur les positions atomiques, sur K, sur Bi (facteur d'agitation thermique isotrope, différent pour chaque atome.

Les programmes permettent d'exécuter à volonté, un affinement séparé sur telle catégorie de paramètres, sur deux, sur plusieurs, sur toutes.

On peut aussi limiter le nombre de $F_o(h,k,l)$ sur lequel porte l'affinement ainsi qu'atténuer les valeurs $du_j^{(n)}$. L'ordinateur ne tiendra compte des $F_o(h,k,l)$ dont l'intensité est nulle dans l'affinement, que si la valeur calculée du facteur de structure $F_c(h,k,l)$, ou $F_{u_j}^{(n)}(h,k,l)$ est supérieure à celle du $F_o(h,k,l)$.

L'ordinateur, pour recommencer un nouveau cycle de calcul, reprend automatiquement les nouvelles valeurs des paramètres $u_j^{(n)}$.

I.2 - STRUCTURE CRISTALLINE DE L'α CHLOROACETOPHENONE -

2.1 - Introduction -

La détermination de la structure avait pour but d'apporter des renseignements utilisables en spectrographie infra-rouge.

La formule développée (fig. I,2) montre que les quatre atomes "hors cycle" peuvent tourner autour de la liaison qui les rattache au cycle benzénique, de même que l'atome de chlore peut tourner autour de la liaison C_1-C_2 ainsi que l'atome d'oxygène. Connaître la position de l'atome de chlore, par rapport à l'atome d'oxygène, et la position de ce dernier, par rapport au cycle, voilà le problème qui était posé.

2.2 - Cristallisation -

L'α-chloroacétophénone est un produit lacrymogène. Les cristaux sont obtenus de deux façons, ou bien par évaporation lente de solutions d'alcool éthylique, auquel cas on obtient des plaquettes, ou bien en laissant refroidir, sans la faire évaporer, une solution préalablement chauffée et saturée à 60°C, on obtient des aiguilles dont la direction de croissance est $[001]$.

Les plaquettes (fig. I,3) ont aussi l'axe d'allongement correspondant à $[001]$, la face la plus développée est celle du pinacoïde (100) l'épaisseur de la plaquette correspondant à $[100]$ les troncatures pinacoïdes aux plans (011) .

Les angles sont mesurés à l'aide de l'appareil présenté au chapitre III, les faces n'étant pas assez réfléchissantes pour permettre une étude goniométrique.

L'angle entre les arêtes $[010]$ et $[011]$ est de 23°15'

L'angle entre les faces (010) et (100) est de 90°.

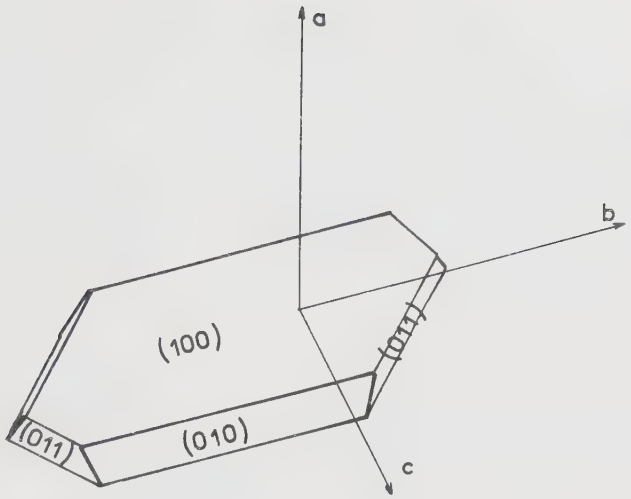


FIG I 3 . Aspect d'un cristal d' α-chloroacétophénone .

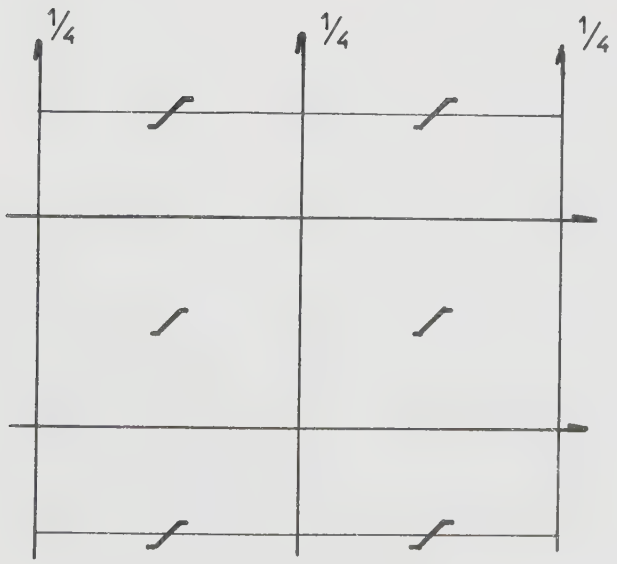


FIG I 4 . Eléments de symétrie du groupe spatial $P2_12_12_1$

Pour éviter la dégradation du cristal pendant la pose aux rayons X, les cristaux sont introduits dans des tubes de verre de Lindeman, dont le pouvoir absorbant pour les rayons X est faible. En effet, à l'air libre, les facettes de ces cristaux s'opacifient et les clichés de Bragg correspondants montrent que l'on a obtenu un produit poudreux cristallin.

2.3 - Données Physiques -

1) Densité $d_4^{20} = 1,33$ (mesurée par flottation)

Densité calculée = 1,349

2) Point de fusion $F_{760} = 111°C$

2.4 - Maille et Groupe Spatial -

Il y a quatre molécules par maille.

$Z = 4$

Groupe $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$ hémiédrie éniantiomorphe

$a = 19,130 \pm 0,03$ Å

$b = 9,630 \pm 0,02$ Å

$c = 4,130 \pm 0,02$ Å

Nous devons ces mesures à Mademoiselle Y.Barrans.

Les paramètres a et b sont déterminés par la technique du cristal tournant.

Le paramètre c est obtenu en mesurant la distance interstrate.

Pour l'α -bromoacétophénone, dont la structure est isotype de la précédente, les caractéristiques de la maille sont :

$a = 18,90 \pm 0,03$ Å

$b = 9,73 \pm 0,02$ Å

$c = 4,23 \pm 0,02$ Å

La figure I,4 montre les éléments de symétrie du système $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$.

2.5 - Hypothèse de Départ -

2.5.1 - Etude de la projection (001) de la fonction Q (h,k,o) -

Le cliché, comme tous ceux que nous obtiendrons par la suite, a été fait en utilisant le photosommateur de Von Eller. Il permet, par analogie optique de faire rapidement une transformée de Fourier. On décèle la présence de pics assez intenses sur la trace des plans de Harker. Ce contraste s'amplifie lorsque l'on examine le même cliché mais pour l'α -bromoacétophénone. Il s'agit indubitablement des pseudo-atomes halogène-halogène (fig. I,5).

Les coordonnées des pseudo-atomes sont mesurées et, en utilisant la méthode des superpositions indiquée par Clastre (1956), on détermine aisément la position des atomes d'halogène dans les deux structures.

2.5.2 - Fonction signe -

La projection (001) de la structure est centrée, de même que toutes les autres projections faites parallèlement aux rangées (010) et (100), puisque un axe 2_1, projeté suivant sa propre direction, apparaît comme un centre de symétrie. Connaissant les coordonnées de l'atome lourd dans le plan (x,y,o), nous donnons à tous les $F_o(h,k,o)$ le signe de la contribution des atomes d'halogène, en supposant que cette contribution est prépondérante.

Si cette hypothèse est assez proche de la réalité, la structure doit apparaître sur cette projection. Malheureusement, les atomes légers de carbone, d'oxygène, n'apparaissent pas clairement sur le cliché.

2.5.3 - Soustraction de la contribution de l'atome lourd -

Nous faisons le cliché correspondant à une fonction de différence, cette différence est obtenue en soustrayant le facteur de structure de l'atome lourd F_l au facteur de structure observé F_o, en donnant à F_o le signe de F_l, soit (19) :

$$D = \frac{2}{V_o} \sum_h \sum_k (KF_o - F_l)\cos 2\pi(hx + hy + 0) \qquad (19)$$

S_L = signe de F_l

F_l = facteur de structure de l'atome lourd.

$$F(h,k,0) = f_l \, (\exp - BR^2) \cos 2\pi.(hx_l + ky_l) \qquad (20)$$

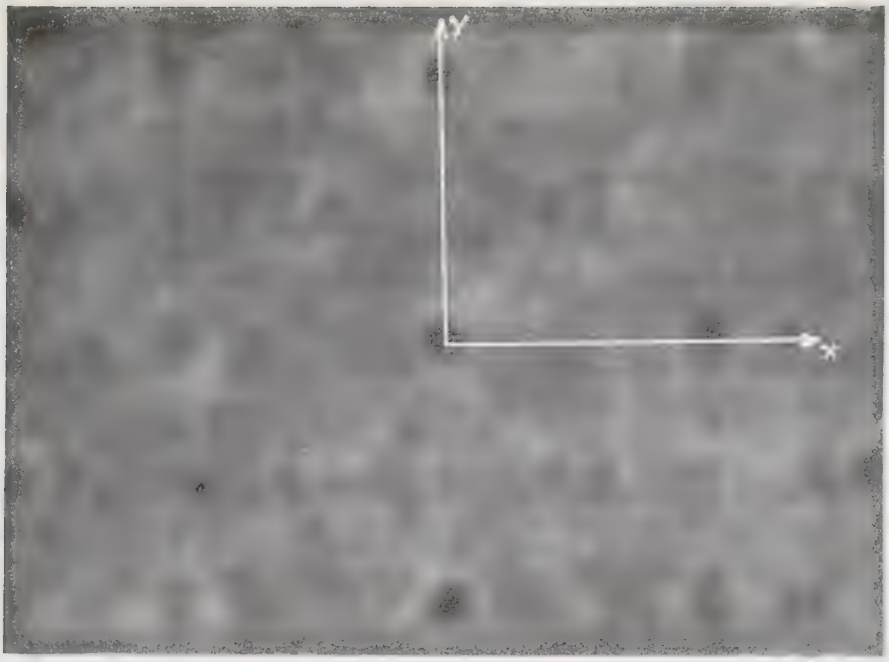
f_l : facteur de diffusion de l'atome lourd

B_l : facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome lourd

x_l , y_l : coordonnées de l'atome lourd

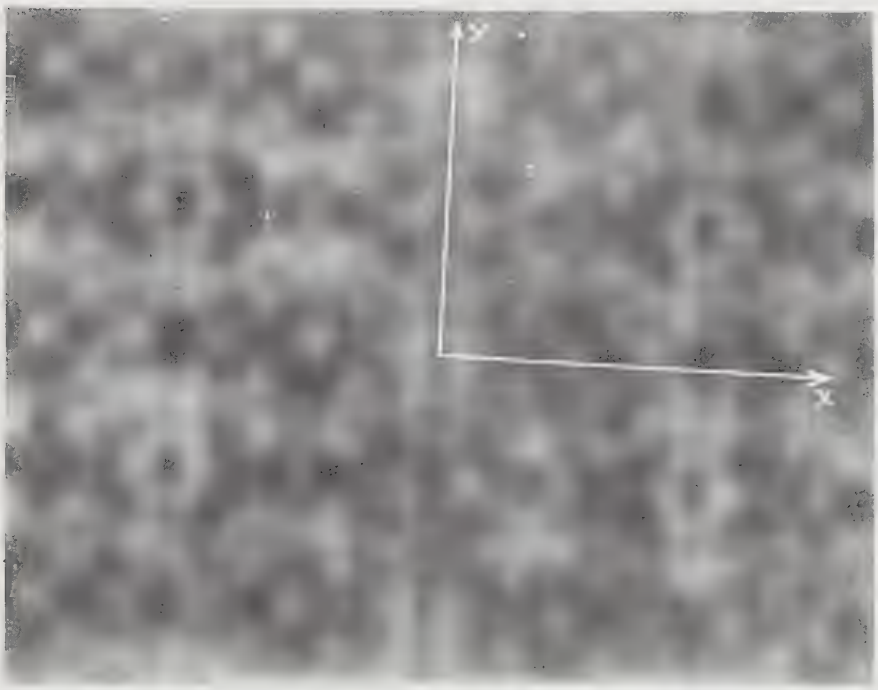
La formule (20) montre qu'il faut déterminer B et (19) montre la même chose pour K. Pour cela, une soustraction du pic origine de la fonction de Patterson projetée sur (100) -voir I.4.9 - est effectuée, elle donne une valeur de K approchée (fig.I,6).

B n'est obtenu que par essais successifs : différentes soustractions de l'atome lourd avec des B variables sont effectuées . La disparition du halo autour de la position correspondant à l'atome d'halogène indique la valeur correcte de B.



- Figure I.5. -

Projection de la fonction de Patterson suivant 001



- Figure I.6 -

Soustraction du pic origine de la projection de la fonction de Patterson

Nous avons exclu certaines réflexions :

- toutes celles dont le F_o n'est pas au moins supérieur aux 2/3 de F_1.

- toutes celles correspondant à une valeur de θ trop grande.

Cette dernière élimination a été faite, bien que la contribution de l'atome lourd soit de plus en plus prépondérante au-fur-et-à-mesure que θ augmente : les taches lointaines sont généralement faibles et n'apportent qu'une précision du second ordre pour localiser les atomes légers, et pour une première approche de la structure une telle précision est superflue.

Les atomes légers (carbone et oxygène) apparaissent avec assez de netteté, mais les déformations sont très importantes, cela, parce que, pour certaines taches, la contribution des atomes de brome n'était pas déterminante quant au signe, et que l'on a dû éliminer les contributions utiles rendant la vraie forme des atomes (fig. I, 7).

2.5.4 - Hypothèse de projection sur le plan (x,y,o) pour la bromoacétophénone -

Après avoir donné au cycle benzénique une forme plus régulière que celle apparaissant sur le cliché (fig. I, 7), nous obtenons les positions approximatives suivantes :

Atomes	x/a	y/b
C-1	- 0,010	0,160
C-2	0,034	0,300
C-3	0,093	0,260
C-4	0,112	0,123
C-5	0,173	0,103
C-6	0,227	0,213
C-7	0,215	0,357
C-8	0,150	0,376
O-9	0,020	0,400
Br-10	0,397	0,274

- Tableau I,1 -
Positions atomiques initiales pour l'α bromoacétophénone

Cinq cycles d'affinement ont été effectués comme suit :

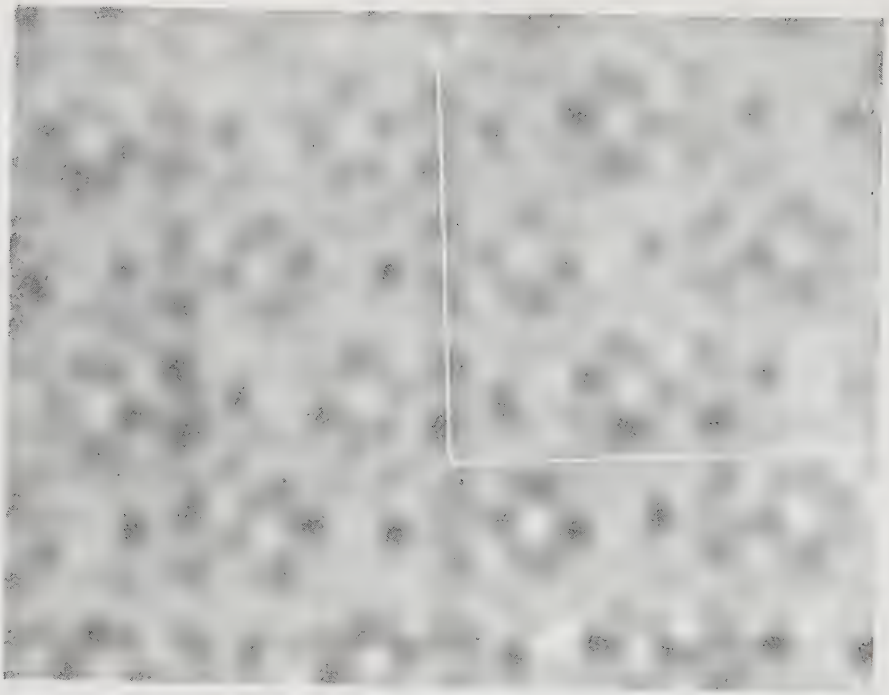
- le premier cycle servant à fixer avec plus de précision K et Bm (facteur d'agitation thermique moyen des atomes de la structure).

- le deuxième et le troisième servant à améliorer les positions atomiques, K, et Bm restant fixes.

- le quatrième servant à repréciser K et Bm, les positions atomiques étant fixes.

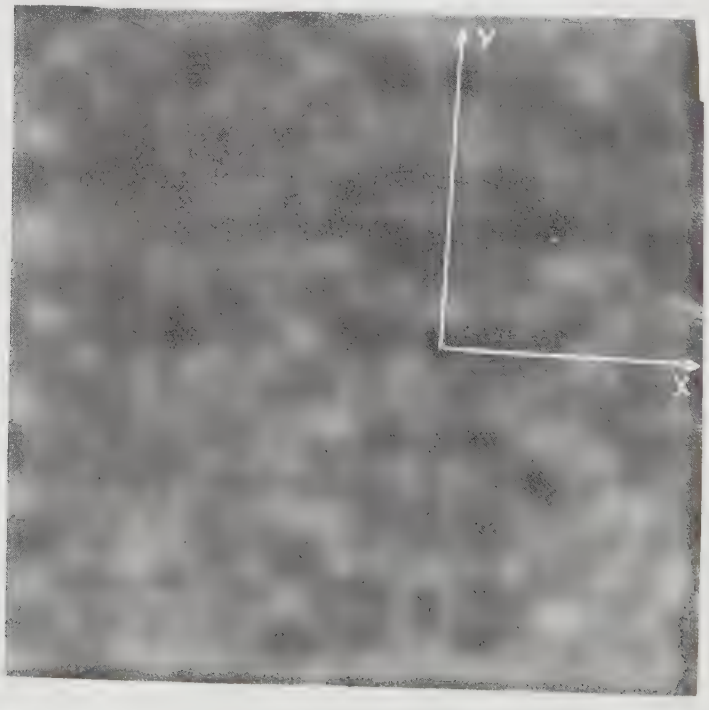
- le cinquième cycle donnant les dernières corrections à apporter aux positions atomiques, K et Bm étant fixes.

La rapidité de la convergence de la série $u_j^{(n)}$ ne nécessite pas de cycle supplémentaire.



- Figure I.7 -

Transformée de Fourier de la soustraction de la contribution de l'atome lourd aux $F_o(h,k,o)$



- Figure I.8 -

Section au niveau w = 0,25 de la fonction de Patterson

Les positions atomiques obtenues pour R = 0,14 sont données dans le tableau ci-dessous.

Si, $$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

R : facteur de reliabilité.

Atomes	x/a	y/b
C-1	- 0,0114	0,1632
C-2	0,0354	0,2926
C-3	0,0992	0,2445
C-4	0,1123	0,1105
C-5	0,1787	0,0848
C-6	0,2355	0,1940
C-7	0,2140	0,3357
C-8	0,1458	0,3590
O-9	0,0193	0,4017
Br-10	0,3972	0,2744

- Tableau I,2 -

Positions atomiques affinées pour l'α bromoacétophénone

2.5.5 - Hypothèse de projection de la molécule de chloroacétophénone sur le plan x y o -

Nous attribuons aux $F_o(h,k,o)$ de la chloroacétophénone les signes obtenus pour les $F_o(h,k,o)$ correspondants à la bromoacétophénone.

La fonction signe obtenue présente une meilleure définition des atomes légers que dans la fonction de soustraction de l'atome de chlore aux $F_o(h,k,o)$.

Atomes	x/a	y/b
C-1	- 0,018	0,150
C-2	0,030	0,300
C-3	0,100	0,272
C-4	0,122	0,107
C-5	0,176	0,093
C-6	0,237	0,200
C-7	0,215	0,357
C-8	0,154	0,393
O-9	0,020	0,400
Cl-10	- 0,102	0,230

- Tableau I,3 -

Positions atomiques initiales pour l'α chloroacétophénone

L'affinement est mené de la même façon que pour la bromoacétophénone, mais la convergence est moins rapide : les atomes de chlore sont moins prépondérants que les atomes de brome vis-à-vis des atomes légers pour la contribution aux signes des $F_o(h,k,l)$.

Nous faisons sept cycles. Après le cinquième cycle, une carte de densité avec les signes des $F_c(h,k,o)$ calculés par l'ordinateur, et les valeurs des $F_o(h,k,o)$ permet de contrôler certaines des positions atomiques et d'améliorer les autres. Ce sont ces dernières positions qui servent de données pour le sixième cycle.

Finalement, $R = 0,18$

Atomes	x/a	y/b
C-1	- 0,022	0,154
C-2	0,030	0,290
C-3	0,099	0,246
C-4	0,116	0,113
C-5	0,182	0,084
C-6	0,231	0,194
C-7	0,216	0,340
C-8	0,150	0,364
O-9	0,018	0,399
Cl-10	- 0,102	0,225

- Tableau I,4 -
- Positions atomiques affinées pour l'α chloroacétophénone -

2.5.6 - Recherche de la coordonnée z pour l'atome de chlore -

La section au niveau 1/2, mieux encore que la transformée des plans ((h,k, 1)) permet de localiser les atomes de chlore se déduisant les uns des autres par les axes hélicoïdaux parallèles à $\left[001\right]$, mais ceci ne permet nullement de connaître leur côte.

Par contre, la section au niveau 1/4 (fig. I,8) de même que la transformée du plan ((h,k,2)), montrent que les atomes lourds se correspondent par les axes hélicoïdaux parallèles à la rangée $\left[010\right]$. Leur côte est telle que les atomes se trouvent à 1/8 de c, période suivant Oz des axes hélicoïdaux. Il reste une indétermination à lever :l'atome est-il au-dessus ou en-dessous de l'axe hélicoïdal.

2.5.7 - Recherche de la troisième coordonnée pour les autres atomes -

La projection de la fonction Q sur le plan (x,o,z) donne l'angle d'inclinaison de la molécule, mais non le signe de cet angle.

Il y a quatre possibilités à examiner dues aux deux positions possibles de l'atome lourd et aux deux orientations de la molécule.

Ces quatre possibilités qui se ramènent à deux si l'on change le sens de l'axe Oz sont examinées, en calculant le facteur de reliabilité pour chacune d'entre elles.

I.2.6 - Affinement de la Structure -

Les positions introduites sont :

Atomes	x/a	y/b	z/c
C-1	- 0,022	0,153	0,539
C-2	0,030	0,293	0,445
C-3	0,099	0,248	0,287
C-4	0,117	0,114	0,256
C-5	0,182	0,085	0,168
C-6	0,231	0,194	0,117
C-7	0,216	0,341	0,141
C-8	0,150	0,364	0,237
O-9	0,018	0,400	0,488
Cl-10	- 0,103	0,225	0,625

- Tableau I,5 -

- Positions atomiques initiales pour l'α chloroacétophénone

Nous avons effectué :

- un cycle donnant les valeurs de K et Bm
- trois cycles d'affinement sur les positions atomiques
- deux cycles d'affinement sur Bm et K
- un cycle sur les positions atomiques.

A ce stade nous faisons une fonction signe et une fonction différence pour contrôler les positions atomiques et le sens des écarts aux positions réelles.

- trois cycles d'affinement sur les positions atomiques donnent :

R = 0,148

Bm = 4,66

K_0 = 4,117 K_1 = 4,128 K_2=4,591 K_3= 4,895

Atomes	x/a	y/b	z/c
C-1	- 0,0210	0,1613	0,4487
C-2	0,0319	0,2960	0,4529
C-3	0,0989	0,2510	0,2886
C-4	0,1173	0,1165	0,1650
C-5	0,1819	0,0876	0,0132
C-6	0,2276	0,1964	- 0,0013
C-7	0,2143	0,3385	0,1312
O-9	0,0196	0,4055	0,5582
Cl-10	- 0,1034	0,2253	0,6201
C-8	0,1480	0,3678	0,2769

- Tableau I,6 -

Positions atomiques affinées pour l'α chloroacétophénone

Les distances et angles interatomiques sont donnés sur la figure I,9. Certaines longueurs de liaison sont beaucoup trop longues. L'erreur est due sans doute au faible nombre de réflexions observées avec ce cristal.

Nous avons refait des mesures sur un autre cristal se révélant meilleur que le premier. Au lieu d'avoir 327 réflexions, nous en obtenons 588 dont 97 d'intensité non mesurable .

Reprenant les mêmes positions atomiques nous effectuons,

- un cycle pour fixer Bm et K
- trois cycles d'affinement sur les coordonnées
- trois cycles pour déterminer les coefficients Bi
- deux cycles d'affinement sur les coordonnées, les coefficients Bi étant fixes.
- une correction de l'extinction secondaire
- nous introduisons les atomes d'hydrogène en des positions calculées théoriquement
- quatre cycles en affinant à la fois sur les positions et les Bi, les atomes d'hydrogène ayant leurs coordonnées imposées, réajustées pour les deux derniers cycles.

Finalement, $R = 0,121$

$K_0 = 4,14$

$K_1 = 4,231$

$K_2 = 4,385$

$K_3 = 4,516$

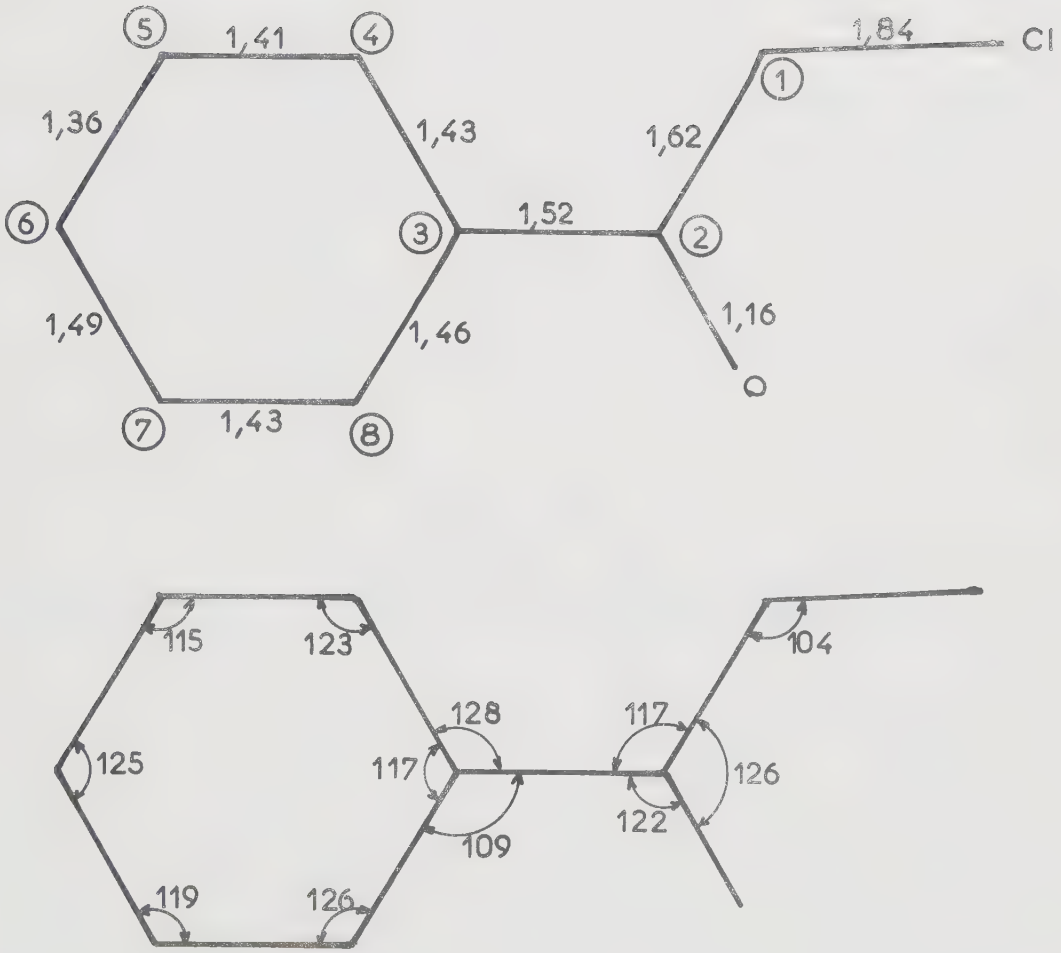


FIG I 9 Distances et angles

Atomes	x/a	y/b	z/c	Bi $Å^2$
C-1	0,0224	0,1671	0,4455	2,6
C-2	0,0341	0,2816	0,4400	2,8
C-3	0,1028	0,2472	0,2830	2,8
C-4	0,1167	0,1190	0,1630	2,8
C-5	0,1798	0,0864	0,0073	3,5
C-6	0,2303	0,1892	-0,0103	3,1
C-7	0,2187	0,3220	0,1009	4
C-8	0,1538	0,3520	0,2751	2,8
O-9	0,0237	0,3961	0,5560	3,8
Cl-10	0,1031	0,2246	0,6205	3,2

- Tableau I,7 -

Positions atomiques affinées finales de l'α chloroacétophénone

I.3 - DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE -

I.3.1 - Etude de la Molécule -

La figure I,10 donne les valeurs des liaisons interatomiques et des angles de valence.

I.3.1.1 - Liaison C(1) - Cl

La longueur de la liaison est de 1,792 Å, valeur correcte, la valeur moyenne des liaisons entre un atome de carbone aliphatique sp^3 et un atome de chlore étant de 1,77 , Kitaĭgorodskii (1955).

Pour un atome de chlore lié à un atome de carbone faisant partie d'un cycle benzénique, la distance est alors de 1,72 , Gaultier (1966).

I.3.1.2 - Liaison C(1) - C(2)

La liaison est un peu longue, elle mesure 1,545 Å , alors que Housty (1965) trouve 1,52 Å en moyenne, pour les liaisons entre atomes de carbone aliphatiques. La valeur moyenne relative dans la littérature est de 1,54 Å . L'écart semble donc faible en comparaison avec les valeurs indiquées. La nature des atomes de carbone n'est pas identique : C(1) est sp^3 alors que C(2) est sp^2 (si l'on se réfère aux angles de valence des liaisons formées par ces atomes), la longueur de liaison devrait donc être plus courte que 1,54 Å . Nous interprétons de deux manières ce résultat.

En cours d'affinement, nous n'avons pas placé les atomes d'hydrogène sur l'atome C(1), aussi la position trouvée pour C(1) tient compte de ce défaut de densité électronique. Une autre raison est la distance [Cl-O] = 2,94 Å , alors que la somme des rayons de Van der Waals de ces deux atomes est de 3,1 Å . Une distance plus faible entre C(1) - C(2) mènerait

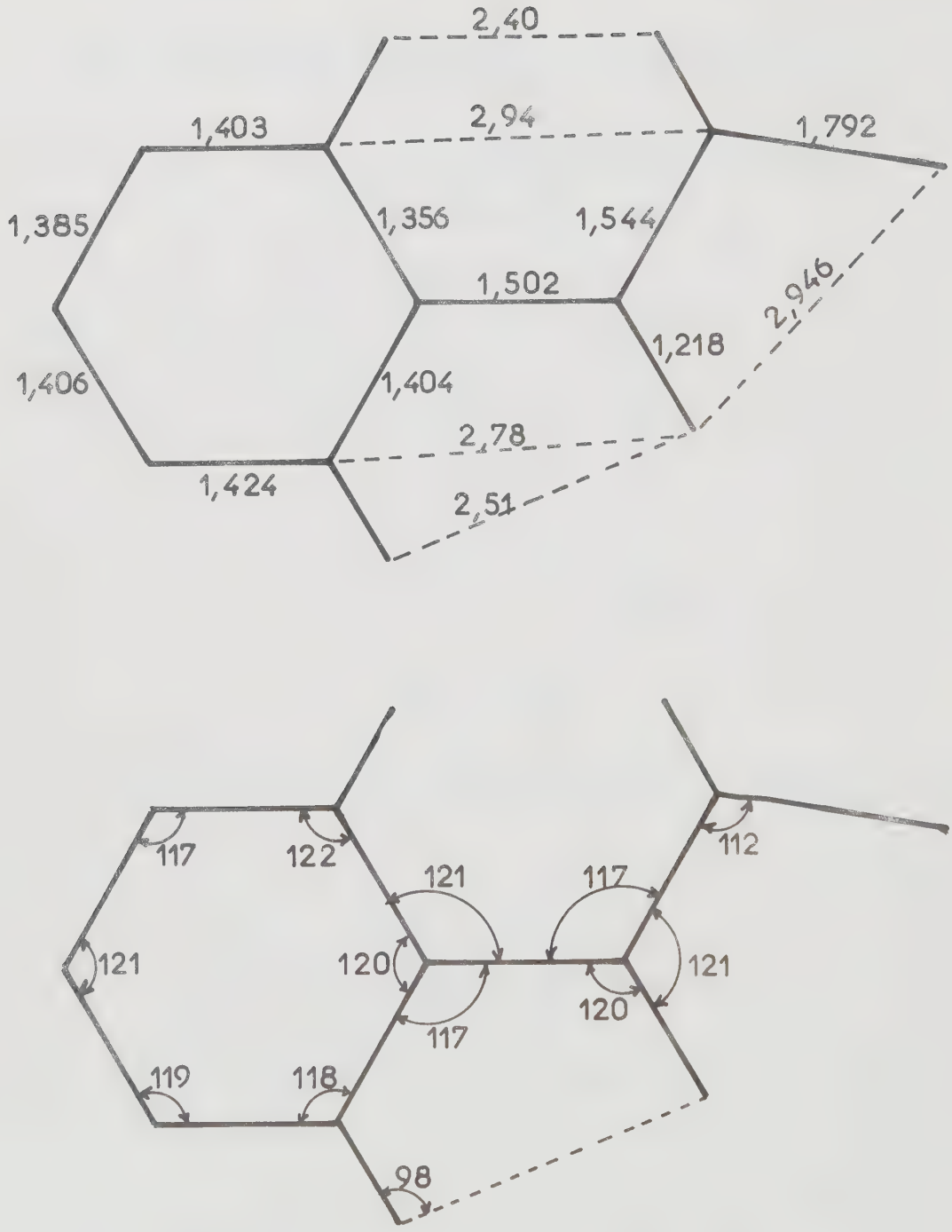


FIG I 10 . Distances et angles.

I.3.1.3 - Liaison C(2) - O

Elle vaut 1,218 Å .

Des travaux anciens donnent comme valeur moyenne 1,23 Å, Kitaïgorodskii (1955), plus récemment, la distance moyenne pour une liaison [C - O] du type cétonique est de 1,18 Å . La longueur de cette liaison paraît normale.

Le fait que la liaison [C - O] fasse un angle de 11° avec le plan du cycle benzénique, montre que la "délocalisation électronique" est affaiblie et qu'un allongement de la liaison est très probable.

La distance entre l'atome d'hydrogène porté par C(8), H- C(8) , et l'atome d'oxygène est de 2,51 Å, longueur un peu inférieure à la somme des rayons de Van der Waals, l'angle C - H - O est de 98°. Il est tentant d'imaginer une "liaison de chelation", mais pour cela il faudrait que C(8) corresponde à une position activée du cycle benzénique, autrement dit, observer un raccourcissement de la liaison [C(3) - C(2)] . Ce raccourcissement n'est pas aussi important que prévu. Il s'ensuit qu'il paraît difficile d'admettre l'existence de cette liaison de chelation, et qu'il n'est plus possible d'expliquer le petit allongement de la liaison [C(2) - O] . On remarque également une dissymétrie concernant la valeur des angles de valence de l'atome C(2), l'angle le plus petit se trouvant en face de la liaison [C = O] . Housty (1965) a constaté ce fait pour les acides de la série aliphatique.

La liaison [C = O] paraît donc extrêmement normale.

I.3.1.4 - Liaison C(2) - C(3)

Les deux atomes de carbone sont du type $s.p.^2$. La distance C(2) - C(3) = 1,502 Å ; on attendait une longueur de 1,47 Å , si l'on prend comme référence la structure de l'acide benzoïque. Cela montrerait que l'effet mésomère de l'atome d'oxygène n'est pas très marqué, ce qui est normal puisque la liaison C = O n'est pas dans le plan du cycle benzénique.

I.3.1.5 - Liaisons C-C aromatiques -

La valeur moyenne est de 1,394 Å, la valeur habituellement admise est de 1,395 Å . La valeur moyenne des angles de valence est de 119°30'. Par contre, le cycle est dissymétrique et la liaison C(3) - C(4) est anormalement courte : 1,356 Å . Pour expliquer cette valeur, il faudrait admettre pour cette liaison un caractère de double liaison marqué, et pour cela, envisager un effet mésomère de l'oxygène faisant apparaître sur cette liaison un accroissement de la densité électronique des électrons ; ceci est contestable pour deux raisons, la liaison C=O n'est pas dans le plan du cycle benzénique et la liaison C(3) - C(2) est trop longue. D'autre part, on devrait remarquer également un raccourcissement de C(3) - C(8) ce qui n'est pas le cas.

La liaison la plus courte après C(3) - C(4) est C(5) - C(6). Pour être convaincu que la valeur de la liaison C(3)-C(4) est correcte, il faudrait que la liaison C(7)-C(8) soit également courte, or c'est la plus longue des six liaisons. Il apparaît que si nous avions pu affiner en introduisant le facteur d'agitation thermique anisotrope de l'atome de chlore, cette longueur de liaison pourrait redevenir normale. Les écarts au plan moyen sont reportés sur la figure I,11.

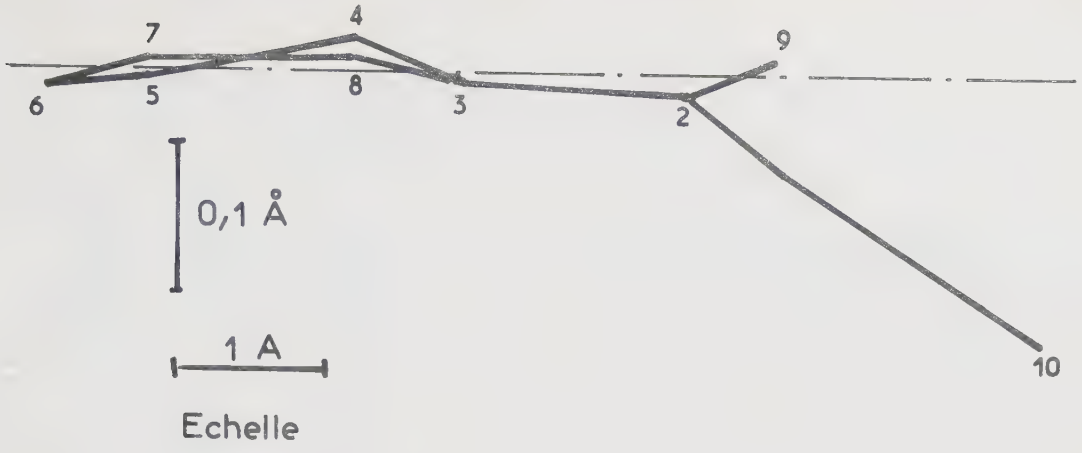


FIG I 11 Plan moyen de la molécule. écart des atomes à ce plan

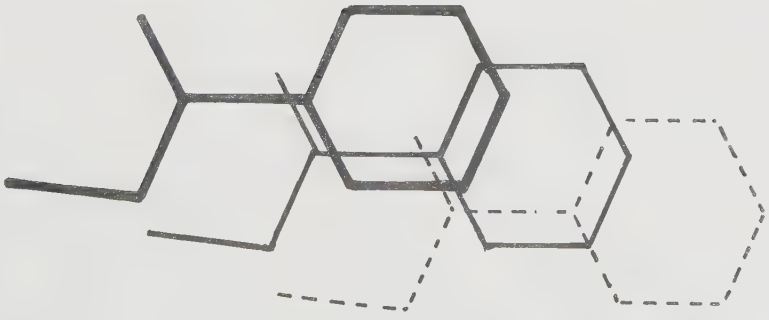
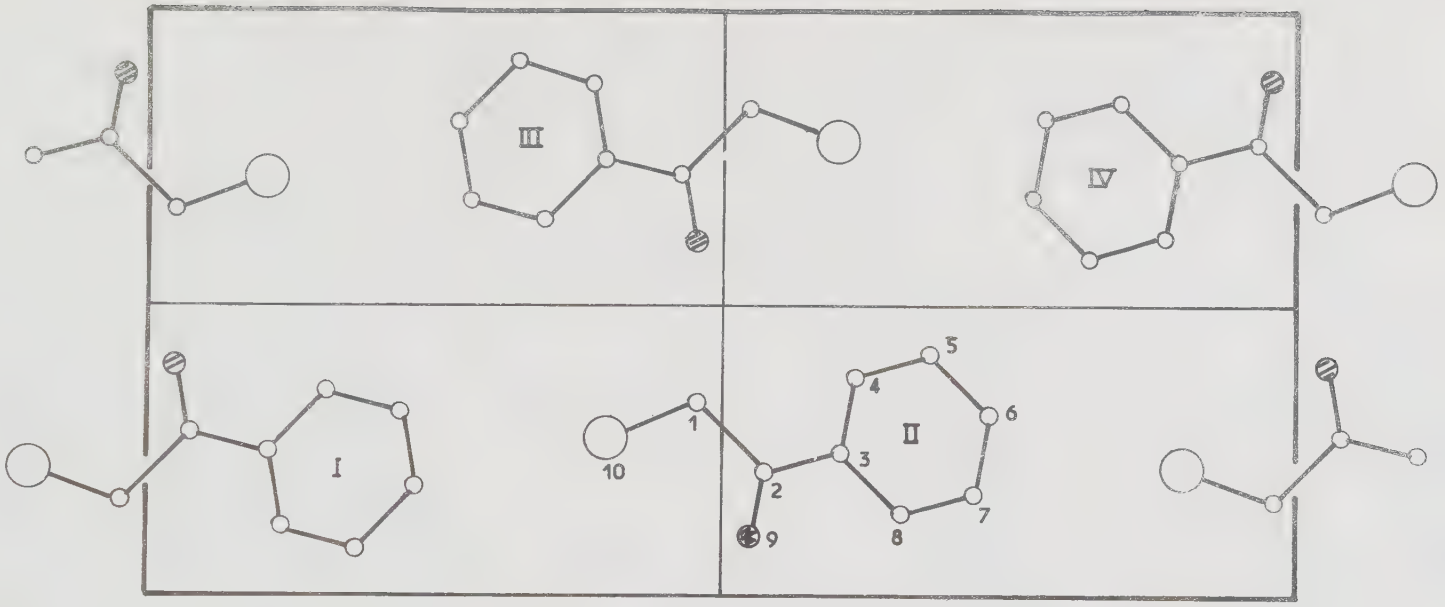


FIG I 13 Empilement des molécules se déduisant par l'axe hélicoïdal parallele à O_3



Projection x y O

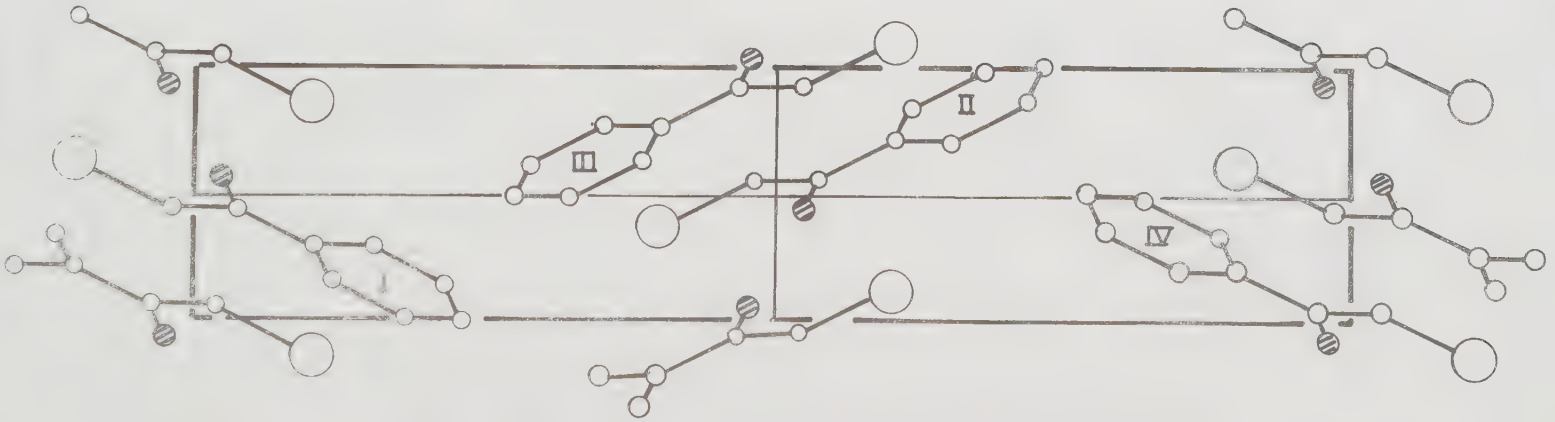


FIG I 12 Projection x O z

I.3.2 - Répartition des Molécules dans la Maille -

La disposition des molécules est indiquée sur la figure I,12.

Sur la figure I,13, on a représenté la façon dont s'empilent les molécules, en projetant sur le plan moyen d'une des molécules toutes celles qui s'en déduisent par le même axe hélicoïdal 2_1, parallèle à Oz. La distance entre deux molécules est de 3,60 Å, distance qui ne présente aucune signification particulière, sinon que la cohésion moléculaire peut s'expliquer en partie par des liaisons de "packing". Kitaïgorodskii (1955).

I.3.2.1 - Liaisons intermoléculaires -

Les molécules se disposent dans un cristal d'une certaine façon, dépendant des liaisons de Van der Waals des liaisons hydrogène, des liaisons de "packing" et, éventuellement, des liaisons dues à un transfert de charge.

La plus courte distance interatomique entre deux atomes de chlore et d'oxygène n'appartenant pas à la même molécule est de 3,75 Å.

Distances atome de chlore - atome d'hydrogène

Le chlore est doué d'un effet inductif négatif - I. C'est-à-dire qu'il aura tendance à "attirer" les électrons des atomes voisins. Les atomes d'hydrogène portés par l'atome C(1) devraient donner lieu à des liaisons hydrogènes.

Dans ce qui suit, nous nommerons α, l'angle formé par l'atome de chlore ou d'oxygène, l'atome d'hydrogène et l'atome de carbone lié à l'atome d'hydrogène.

Nous noterons les atomes à l'aide de deux indices : la lettre désignant la molécule à laquelle appartient l'atome, le chiffre servant à distinguer les atomes de même nature. Les

atomes d'hydrogène étant affectés du même chiffre que les atomes de carbone auxquels ils sont liés. En se reportant à la figure I,14,

Cl(a) - H(b,5)	= 3,12 Å	α = 135°
Cl(a) - H(a,5)	= 3,12 Å	
Cl(a) - H(b,4)	= 3,37 Å	α = 127°
Cl(a) - H(d,8)	= 3,60 Å	α = 147°

Toutes ces liaisons paraissent trop longues pour que l'on puisse admettre l'existence de liaison Cl.....H-C , même très lâches, la somme des rayons de Van der Waals étant égale à 3 Å . Malgré le caractère inductif du chlore, il n'y a pas de liaison avec les atomes d'hydrogène des autres molécules.

Distances entre atome d'oxygène - atome d'hydrogène

O(a) - H(b,4)	= 2,68 Å	= 163°
O(a) - H(b,17)	= 2,63 Å	= 160°
O(a) - H(c,16)	= 2,49 Å	= 151°

La somme des rayons de Van der Waals est de 2,70 Å, il semblerait qu'une liaison du type CH....O existe. Il convient de considérer que O(a) - H(b,4) ne constitue pas une liaison : il paraît en effet difficile d'admettre que C(4) soit une position activée ou désactivée électroniquement par effet mésomère ou inductif. Par contre, les atomes d'hydrogène portés par C(1) peuvent donner lieu à des liaisons hydrogène. L'effet inductif du chlore explique que C(1) se comporte comme un donneur de proton , de même que dans le chloroforme, par exemple. L'effet inductif de l'oxygène va en général dans le même sens que celui du chlore. Il ne serait pas surprenant de mettre en évidence ce type de liaisons, les valeurs obtenues, sans infirmer cette façon d'interpréter, n'apportent pas les preuves souhaitées. Si l'on admet, malgré

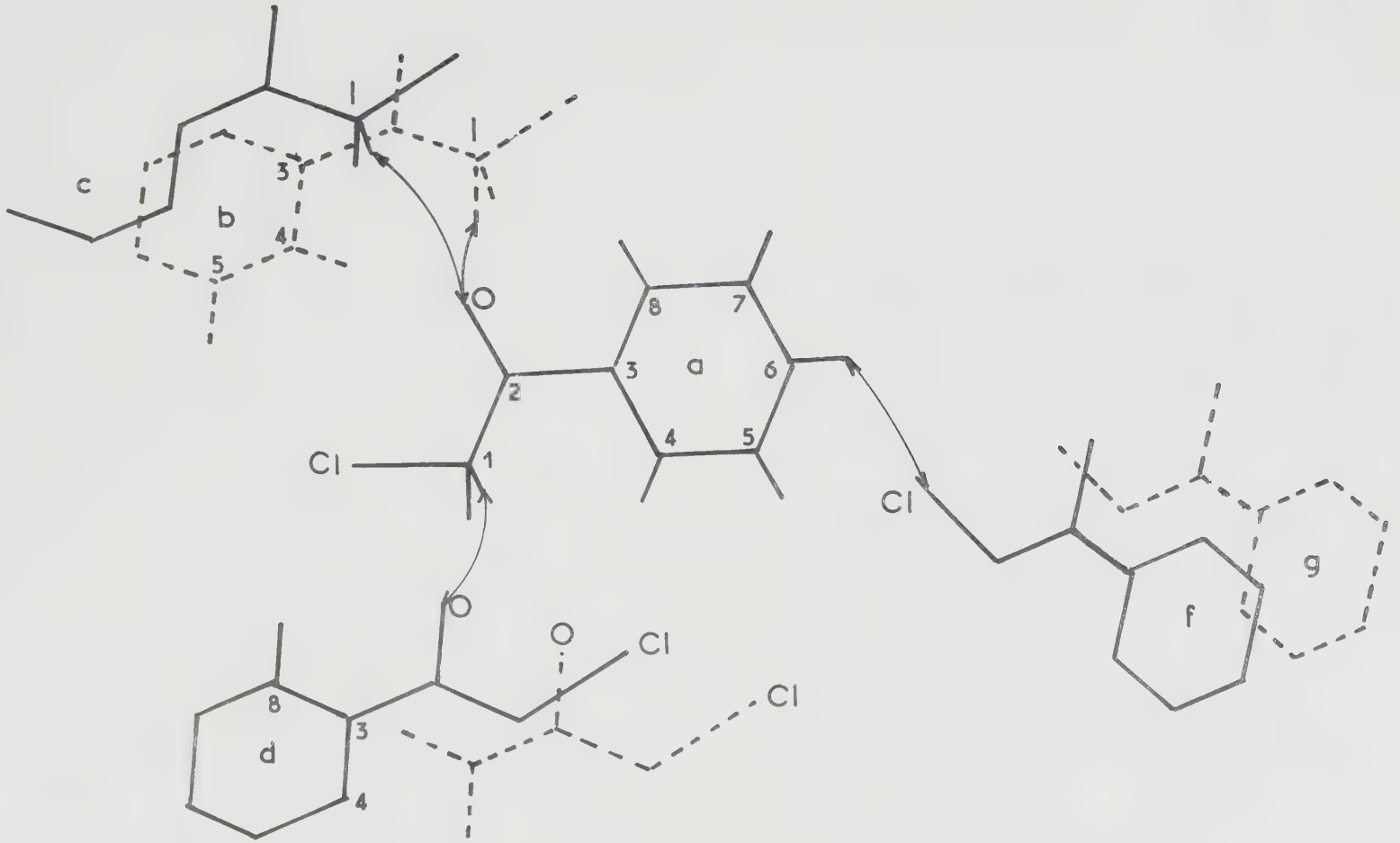


FIG I 14 Liaisons intermoléculaires.

tout, l'existence de liaison du type C-H.....O , ces liaisons doivent avoir une énergie très faible.

Les figures I,15 - I,16, montrent l'encombrement et la répartition des molécules. Les rayons de Van der Waals des atomes sont ceux indiqués par Kitaĭgorodskii (1955).

Le coefficient de compacité de la molécule est de 0,69 : valeur courante pour les cristaux organiques. Ce nombre est le rapport entre le volume de Van der Waals des molécules de la maille et le volume de la maille. La cohésion cristalline de l'α chloroacétophénone semble être due aux liaisons de Van der Waals puisque les liaisons du type CH....O ou CH....Cl sont à peine marquées, ou improbables.

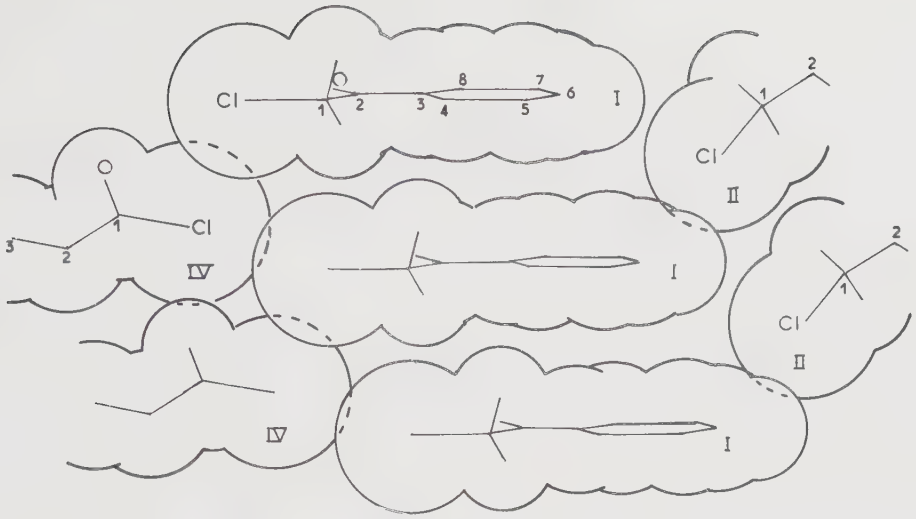


FIG I 15 Empilement des molécules.
projection faite parallelement au plan moyen
de la molécule I

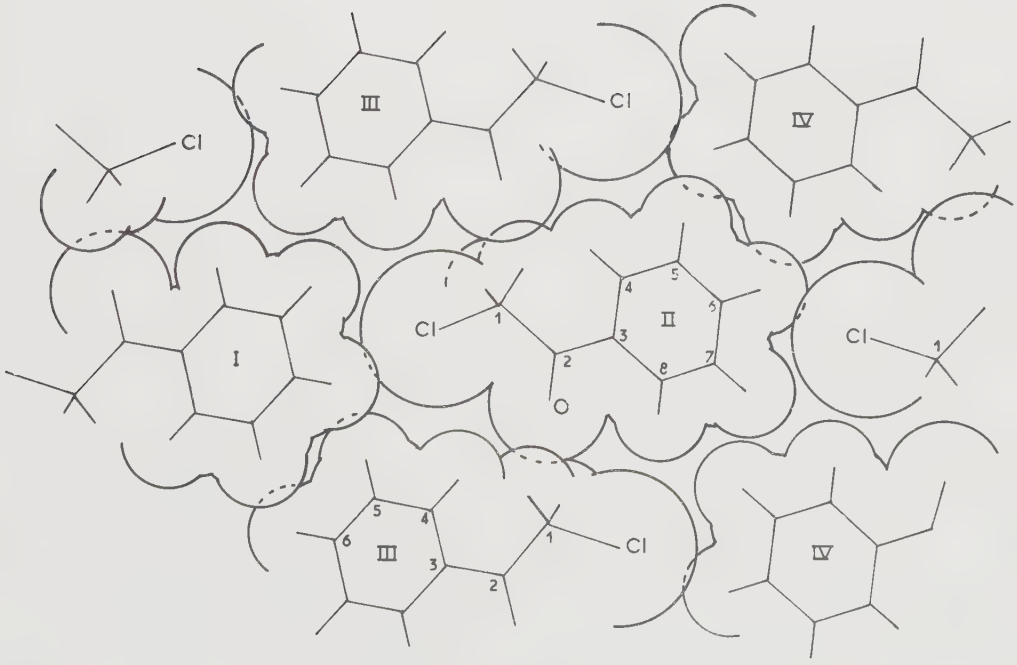


FIG I 16 Empilement des molécules
projection suivant Oz.

I.4- C O N C L U S I O N -

La molécule d'α-chloroacétophénone est presque plane, les normales aux deux plans définis d'une part par le cycle benzénique, d'autre part par les liaisons C(2) - O et C(1)-C(2) font un angle de 11° entre elles.

Les longueurs de liaisons interatomiques semblent montrer que la liaison C=O est insulée par rapport au cycle benzénique.

Les longueurs de liaisons intermoléculaires paraissent indiquer que les liaisons du type C-H....O sont à peine marquées. La cohésion cristalline pouvant être assurée en grande partie par des liaisons du type de Van der Waals.

- BIBLIOGRAPHIE -

GAY - Bull. Soc. Min. Crist. 1954 301

CLASTRE - Thèse, Bordeaux 1958

EVANS - J.Appl. Phys. 23, 6, 663, 1962

COCHRAN - A.C. 1948, 1, 273

CRUICKSHANK - A.C. 1949, 2, 65

BOREIL-DELTHEIL AVRON - Probabilité - Erreurs - 1960, A.Colin

GAULTIER - Thèse Bordeaux, 1966

KITAÏGORODSKII - Organic Chemical Crystallography (1955) Consultants Bureau - New York

ETUDE DES VARIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DU 1-1'-DIPHENYL-2-PICRYL-HYDRAZYL

ETUDE DES VARIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DU 1-1' DIPHENYL-2-PICRYL-HYDRAZYL

- I N T R O D U C T I O N -

Le 1-1' diphényl-2-picryl hydrazyl, plus brièvement appelé D.P.P.H est un radical libre stable, dont la formule est $(C_6H_5)_2$ - N - $\dot{N}$ - C_6H_2- $(NO_2)_3$.

Il est utilisé :

- Comme étalon pour les mesures de résonance paramagnétique électronique (1)
- Comme inhibiteur dans la polymérisation des plastiques (2,3)
- Pour mesurer l'intensité des rayonnements (4,5,6,7)
- Pour doser les radicaux libres formés au cours d'une réaction chimique (10)
- Pour le dosage d'oxydant dans certaines solutions.(10)

La détermination de la structure cristalline, et de plusieurs propriétés physiques, auraient permis de préciser le domaine de délocalisation de l'électron libre, domaine déjà étudié par plusieurs auteurs (11 à 16).

Le D.P.P.H se décompose lorsqu'il est en solution. La préparation d'un radical libre pur est délicate. La pureté des échantillons a été contrôlée en mesurant la susceptibilité magnétique moyenne et en comparant la valeur trouvée avec la

valeur théorique calculée (1). La variété cristalline du D. P. P. H est fonction du solvant et de la pureté du D. P. P. H.

La variété correspondant au D. P. P. H. pur paraît être celle des cristaux provenant de solutions éthérées, dans ce cas, le degré de pureté du D. P. P. H. lors de sa mise en solution peut être légèrement inférieure à 99 %.

Auteur	(32)	(34)	(33)	(39)	+
solvant	Benzène	Benzène	$CH Cl_3$, S_2C Acétone	S_2C	éther S_2C, $CH CL_3$
Système	M	M	T	O	O
Groupe	Pa				$P n a 2_1$
a Å	14,76	14,96	19,2	17,6	16,66
b Å	10,66	10,86	13,5	18,9	7,83
c Å	7,76	7,77	7,6	7,59	26,87
α	90°	90°	102°	90°	90°
β	109° 30	109° 50	92° 5	90°	90°
γ	90°	90°	94°5	90°	90°
Densité	1,36	1, 098	1,41	1,04	1,49

- Tableau II, 1 -

Variétés Cristallines

a, b, c, α, β, γ, : paramètres de la maille cristalline

+ travail présent

M = monoclinique

T = triclinique

O = orthorhombique

- Principales caractéristiques physiques du D.P.P.H. -

Point de fusion	F_{760}	= 136°C
Susceptibilité magnétique moléculaire	χ_M	$=-1088.10^{-6}$ CGS
Coefficient d'extinction moléculaire	ε (5200Å)	$= 1,2.10^{-4}$ mole^{-1} cm^{-1} (23)
	ε (3126Å)	$= 1,2.10^{-4}$ mole^{-1} cm^{-1} (16)

II.1 - PREPARATION DU D.P.P.H -

II.1.1 - Décomposition du D.P.P.H -

Le D.P.P.H cristallisé ne contenant aucune trace de solvant est stable (1,17,18).

En solution, son instabilité dépend du solvant, de la température, des rayonnements auxquels il est soumis, de l'atmosphère surmontant la solution.

II.1.1.1 - Photolyse du D.P.P.H. -

Le D.P.P.H. se décompose lorsqu'il est en solution lors d'une exposition aux rayons γ , X, U.V., visibles, I.R.

II.1.1.1.1 - Influence des rayons U.V. -

Ce travail a été effectué par Laddie Ray Griffith (19)

La longueur d'onde utilisée est 3126 Å .

La vitesse de décomposition du D.P.P.H. en solution est fonction de l'intensité des rayons U.V., et croît quand l'intensité croît. Les rayons U.V. provoquent la formation de molécules de solvant excitées réagissant avec des molécules de D.P.P.H, les molécules du radical libre excitées ainsi formées réagissent sur des molécules de D.P.P.H. non excitées, et conduisent à la formation de molécules de 1-1'-diphényl-2-picryl-hydrazine , plus brièvement, D.P.P.H-H. et d'autres molécules de nature non identifiées.

II.1.1.1.2 - Influence du rayonnement visible -

Ce travail a été fait par R.Suzuki, M.Takahashi, et K.Shiomi (20).

- La source est une lampe à filament de tungstène.
- La présence d'air ou son absence dans les solutions

ne joue pas un rôle sensible sur la vitesse de décomposition du D.P.P.H.

- La nature des composés obtenus est identique si les solvants employés sont : le benzène ou le tétrachlorure de carbone. Ce sont :

  - La 1-1' diphényl-2-picryl-hydrazine (D.P.P.H. - H)
  - La 1-phényl-1'-(para-nitrophényl)-2-picryl-hydrazine (P.N.P.H)
  - Un troisième composé non identifié.

Les produits finaux sont déterminés par spectrographie infra-rouge et par analyse pondérale. Le mécanisme de décomposition proposé par ces auteurs ne fait appel qu'à la formation de molécules de D.P.P.H excitées, cette hypothèse diffère de la précédente où le solvant jouait un rôle.

$D + h \longrightarrow D^*$		D molécule de D.P.P.H
$D^* + S \longrightarrow D$		S molécule de solvant
$D^* + D \longrightarrow D^* D$		
$D^* D \longrightarrow A + P_1$		A : D.P.P.H - H
$P_1 + D \longrightarrow B + P_2$		B : P.N.P.H
$P_2 + D \longrightarrow C + P_3$		C : produit non identifié

P_1, P_2, P_3 sont des molécules de composés intermédiaires disparaissant au cours des réactions.

L'étude cinétique représentée sur la figure II,1 montre qu'au bout de deux heures, 20 % de la quantité initiale de D.P.P.H s'est décomposée, la solution étant soumise à un éclairement violent.

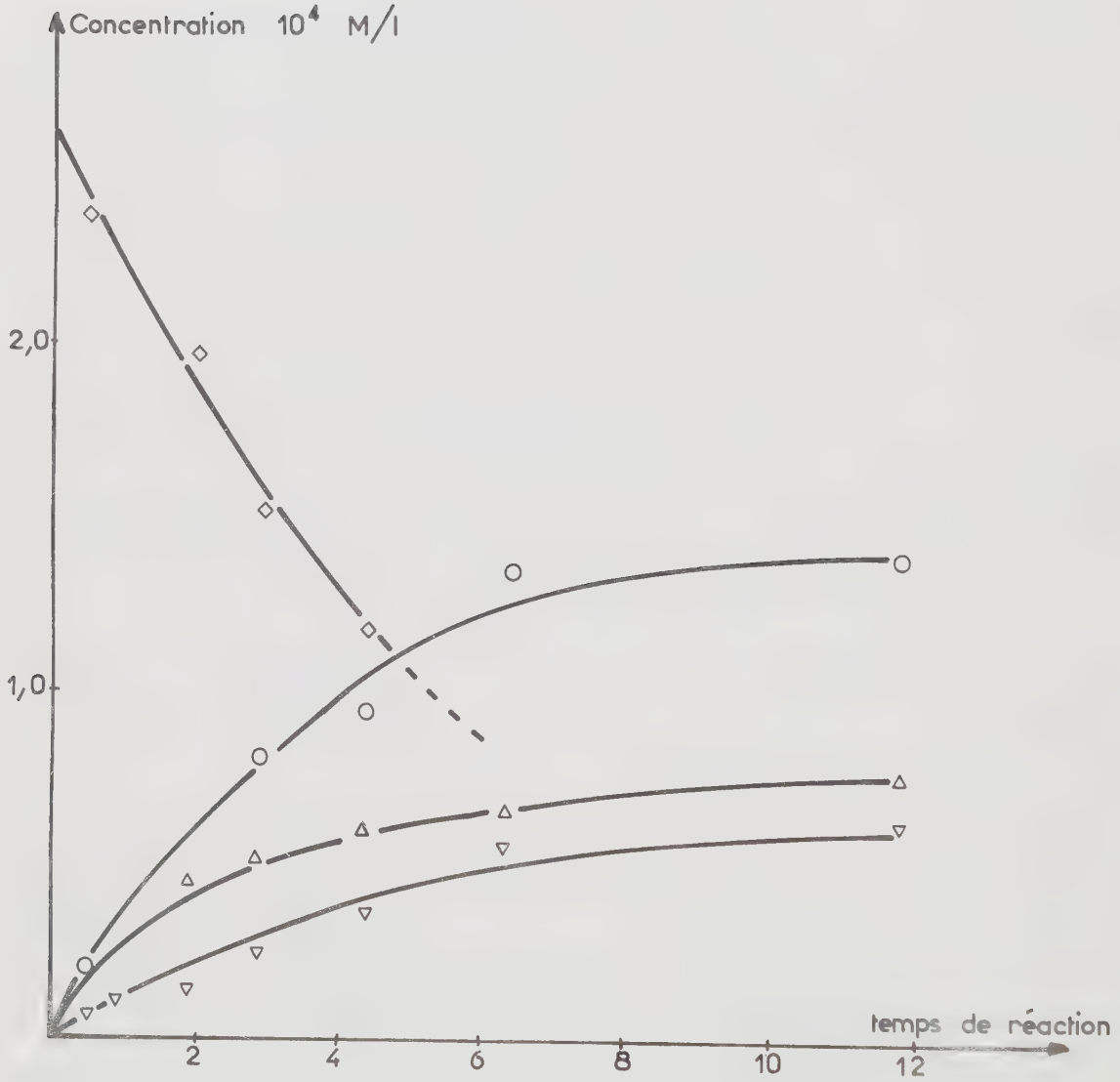


FIG II 1 Courbes concentration temps des composés dans une solution de benzène.

◇ D.P.P.H

○ D.P.P.H — H

△ P.N.P.H

▽ Composé non identifié.

II.1.1.2 - Influence des solvants -

P.J. Prolls et L.H. Sutcliffe ont étudié la vitesse de décomposition dans différents solvants actifs chimiquement, vis à vis du D.P.P.H. Les mécanismes de réaction avancés par ces auteurs sont ceux qui expliquent au mieux les valeurs trouvées pour les vitesses de réaction. Aucune identification des produits finaux n'a été faite.

Lorsque le solvant est l'éthanol EtOH, nous avons :

$$D.P.P.H + n\ Et(OH) \rightleftharpoons D.P.P.H\ (EtOH)_n$$

$$D.P.P.H,(EtOH)_n \longrightarrow D.P.P.H - H + C_2H_4OH + (n-1)EtOH$$

Une troisième réaction est proposée pour expliquer que l'addition de petites quantités de D.P.P.H-H ralentit la réaction de décomposition du D.P.P.H.

$$D.P.P.H + m(D.P.P.H-H) \rightleftharpoons D.P.P.H,(D.P.P.H-H)_m$$

Ayant ajouté différents agents chimiques, les auteurs constatent les effets suivants.

AGENT	EFFET
Acétates de métaux alcalins	Accélération de la décomposition
Acides minéraux	" " "
Eau	" " "
Peroxydes	" " "
D.P.P.H - H	Ralentissement "

- Tableau II -

Nous avons étudié la vitesse de décomposition en fonction de la nature du solvant. La source lumineuse employée est la lumière solaire, le but recherché étant de connaître l'influence de ce facteur, au cours des réactions de préparation du D.P.P.H.

Les alcools n'ont pas été étudiés, le D.P.P.H se décomposant rapidement dans les solutions alcooliques.

Les résultats portent sur :

Trois solvants neutres : le benzène, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone

Un solvant acide : le chloroforme

Deux solvants basiques: l'éther sulfurique et l'acétone.

- Expérimentation -

La concentration des solutions est de $0,5.10^{-2}$mole litre^{-1}

Les solutions ne sont pas dégazées, mais les récipients sont fermés.

La susceptibilité magnétique spécifique du D.P.P.H. mis en solution est :

$$\chi_s = 2,60\ 10^{-6}\ \text{u.e.m. C.G.S.}$$

La poudre de D.P.P.H a été "traitée" : elle a été chauffée à 100°C sous vide pendant douze heures.

La poudre est obtenue de la manière indiquée au chapitre 2

Les solutions préparées sont soumises à différents tests décrits ci-après. Après ces tests, les solutions sont mises à évaporer rapidement. Les cristaux obtenus sont broyés et la poudre est portée sous vide à 100°C pendant douze heures.

La susceptibilité magnétique des différents échantillons est mesurée au moyen d'un pendule de Translation, du type Weiss-Foex-Forrer construite au laboratoire.

Figure II,3 : γ_s est porté en ordonnée

Le temps d'exposition à la lumière en jours, est porté en abscisse :

Le D.P.P.H se décompose le plus lentement dans les solvants neutres, et le plus vite dans les solvants basiques.

II.1.1.3 - Influence de la température -

La vitesse de décomposition du D.P.P.H croît avec une augmentation de température.

Figure II,4 : γ_s est porté en ordonnée

La température en degré Celcius est portée en abscisse.

La durée d'exposition à la lumière solaire est de 5 jours.

Les solvants utilisés sont le benzène et le sulfure de carbone.

Au fur-et-à-mesure que la température augmente, l'influence du rayonnement visible paraît devenir négligeable par rapport à celui de la température.

Figure II,5 : γ_s est porté en ordonnée

La durée de l'expérience figure en abscisse

Il y a quatre séries d'échantillons, deux sont portées à 20°C, l'une est mise à l'obscurité, l'autre est exposée à la lumière solaire, les deux autres séries sont portées à 40°C, l'une est mise à l'obscurité, l'autre est exposée à la lumière solaire.

A -10°C, la nature des solvants a peu d'influence sur la vitesse de décomposition. Dans le tableau II,3, la colonne de gauche indique les solvants dans lesquels la poudre de D.P.P.H

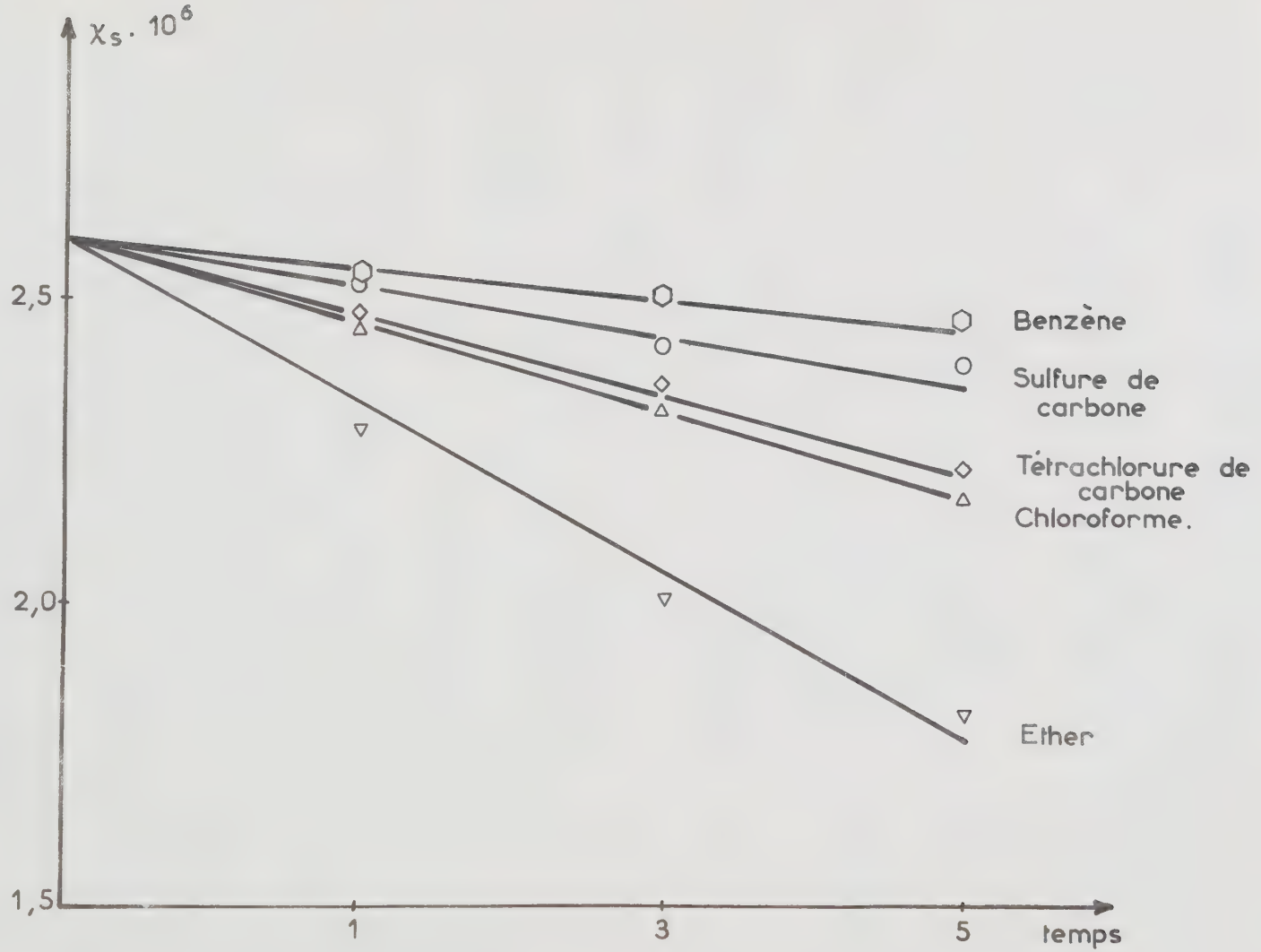


FIG II 3 Influence du solvant.

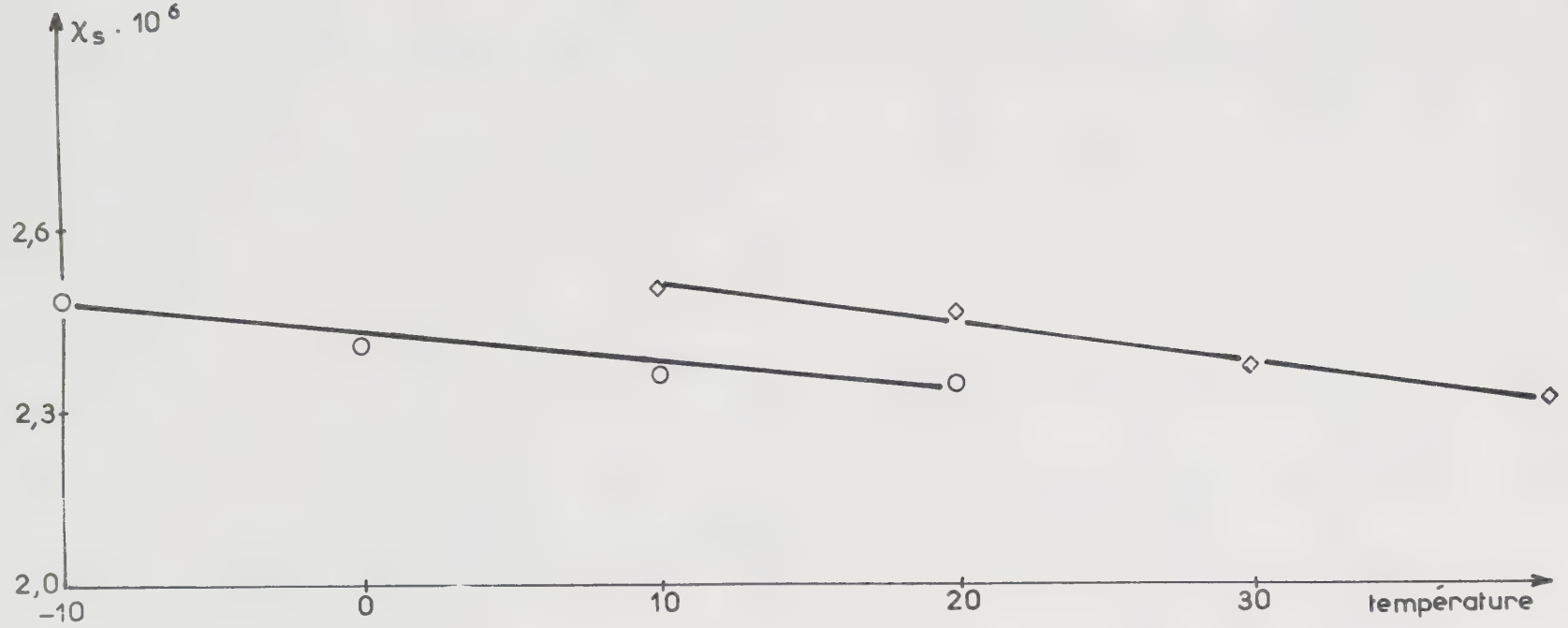


FIG II 4 Influence de la température

◇ Solvant benzène.

○ Solvant S_2C

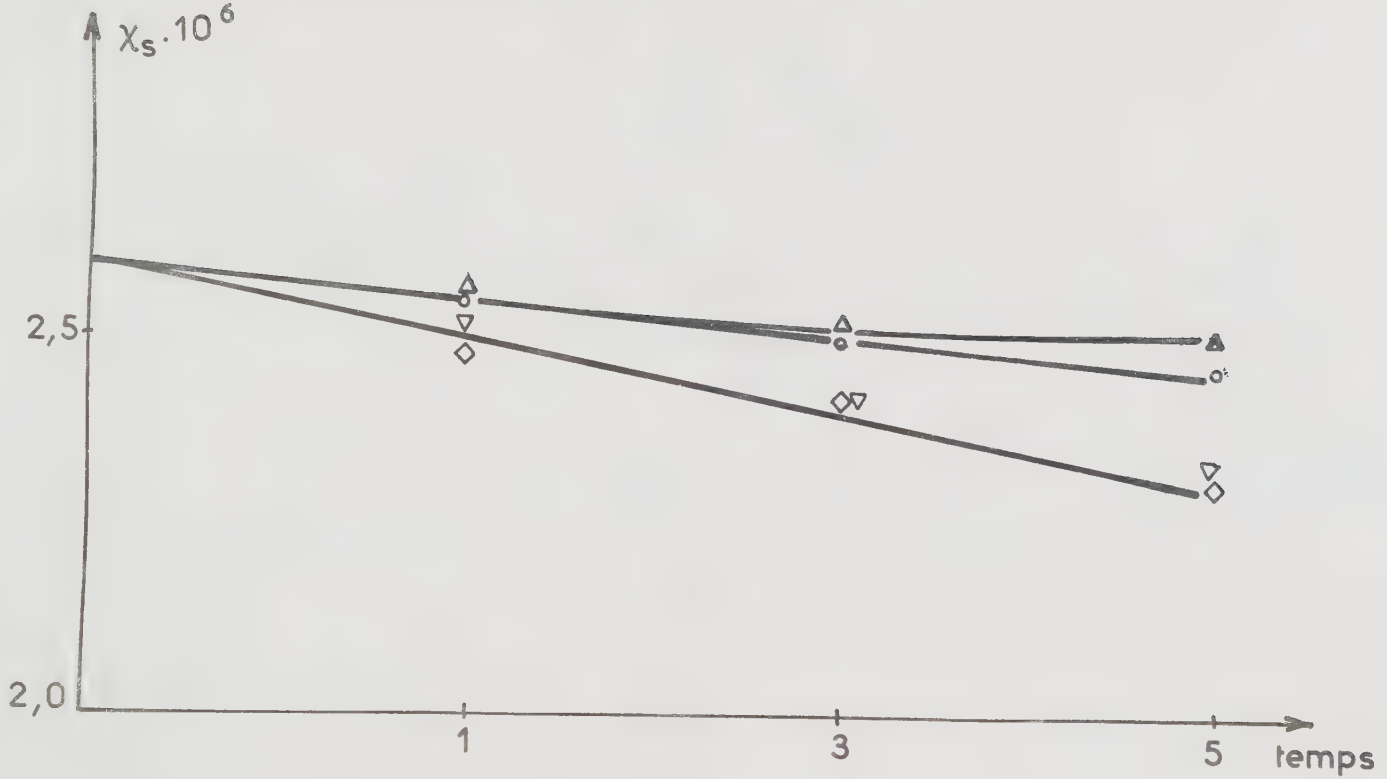


FIG II 5 Influences comparées de la lumière et de la température.

△ T = 20°C _ Exposé à la lumière.

□ T = 20°C _ A l'obscurité.

◇ T = 40°C _ Exposé à la lumière.

▽ T = 40°C _ A l'obscurité.

a été solubilisée, la colonne de droite indique la susceptibilité des échantillons. L'expérience a duré cinq jours.
La susceptibilité χ_s initiale n'était que de $2,50.10^{-6}$ u.e.m.C.G.S.

Solvant	$\chi_s.10^6$
Ether	2,45
Acétone	2,36
Sulfure de carbone	2,35

- Tableau II,3 -

II.1.1.4 - Influence de l'atmosphère -

Les gaz souillant l'atmosphère d'un laboratoire font croître la vitesse de décomposition. Leur effet est de loin plus important que celui des rayons lumineux ou de la température, il varie d'une expérience à l'autre.

Ce sont les solutions éthérées qui paraissent être le plus sensible à ces effets d'impureté de l'atmosphère.

Par la suite, pour toutes les expériences que nous avons faites, un courant d'air desséché, et purifié dans un piège à azote liquide a été envoyé à la surface des solutions.

II.2 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE PREPARATION -

Le D.P.P.H. fut préparé la première fois par Goldschmidt et Renn (22,23), puis R.H. Poirier, E.J.Kahler et F.Benington (24) réindiquèrent la méthode en changeant la nature du solvant. Schématiquement, la réaction s'écrit :

$$\text{D.P.P.H. - H} \xrightarrow{\text{oxydant}} \text{D.P.P.H.} + \text{H}^{\bullet}$$

Elle mène à des résultats non reproductifs quantitativement.

T.Laederich et P.Traynard (25) ont déterminé l'influence de divers facteurs sur la vitesse de formation du D.P.P.H. Nous reproduisons leurs conclusions.

Influence de la concentration en D.P.P.H. - H

La réaction est d'ordre 1 par rapport à la D.P.P.H - H. La température a peu d'influence sur le rendement final.

Influence de la quantité d'oxydant.

Au-delà d'une certaine quantité d'oxydant, le rendement final est constant. Il suffit de six fois le poids de D.P.P.H. en PbO_2 ou d'une fois en Ag_2O.

Influence de la teneur en oxygène du milieu réactionnel

Beaucoup d'auteurs ont signalé le rôle néfaste qu'a l'oxygène sur la vitesse de décomposition du D.P.P.H. En fait, il se révèle nécessaire. En opérant sous atmosphère d'argon, et en dégazant tous les composés utilisés pour la réaction, il est impossible d'obtenir le D.P.P.H. Par contre, en remplaçant l'air par de l'oxygène, le rendement n'augmente pas.

Influence du catalyseur

Les efficacités de trois oxydants (le bioxyde de manganèse, l'oxyde d'argent, le peroxyde de plomb) sont comparées. L'oxyde d'argent conduit à un meilleur rendement (fig. II,2).

Conclusion

Le temps de réaction peut être prolongé sans risquer une décomposition possible du D.P.P.H. La première phase de la réaction de décomposition conduit à la formation de D.P.P.H.-H qui, en présence d'oxydant, redonne le D.P.P.H.

II.3 - METHODE DE PURIFICATION -

Dès que le D.P.P.H. est en solution, il se décompose.

Les méthodes de purification seront d'autant moins efficaces qu'elles dureront longtemps.

Certains auteurs ont indiqué qu'une recristallisation dans le chloroforme (23), dans le sulfure de carbone (26), dans l'éther sulfurique (27), dans le benzène (28) est un moyen de purifier le D.P.P.H. Les propriétés des échantillons obtenus varient (29). Zanchetta (18) montra qu'en extrayant le solvant des cristaux par traitement sous vide, à 100°C, le D.P.P.H. obtenu était plus pur, et que cette pureté ne variait plus en fonction du temps.

Les méthodes par chromatographie sur colonne d'alumine (25), sur colonne de cellulose ou sur papier (20,24, 30) ou sur gels de silice (30) ont l'inconvénient de ne mener qu'à de faibles quantités de produit.

Par cristallisations fractionnées dans un mélange benzène-ligroïne, Zanchetta a préparé 200mmg de D.P.P.H. pur à 99,9 %. Madame Housty (31) prépara un gramme de D.P.P.H.

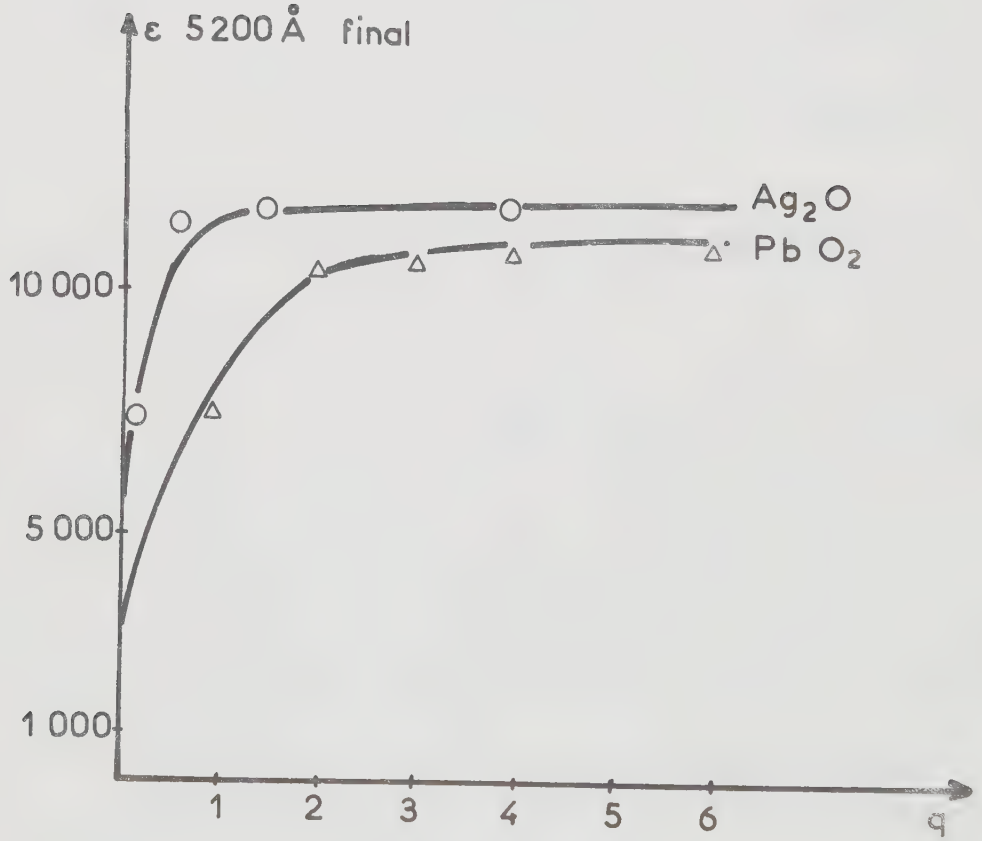


FIG II 2 Influence de la quantité d'oxydant.

$$q = \frac{\text{poids d'oxydant}}{\text{poids de D.P.P.H} - \text{H}}$$

de même pureté. Les solutions de benzène ligroïne laissent déposer, après évaporation, de grands cristaux violets très foncés. Ces cristaux brisés présentent parfois des inclusions rouges de D.P.P.H - H. Les cristaux ne présentant aucune inclusion rouge, sont réoxydés par la réaction décrite précédemment (24). Cette succession d'opérations reprises plusieurs fois conduit à un D.P.P.H. pur.

La pureté est contrôlée en comparant la susceptibilité de l'échantillon à la valeur théorique calculée à l'aide de la systématique de Pascal-Pacault-Hoarau (1).

$\chi_S = 2,74\ 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. à 20°C

Le degré de pureté est évalué en considérant que l'impureté est constituée par le D.P.P.H - H de susceptibilité moléculaire $\chi_M = -\ 188\ 10^{-6}$ C.G.S.

Les méthodes de purification décrites ont l'inconvénient de sacrifier une grande partie du D.P.P.H. En opérant rapidement, à température aussi basse que possible, avec une atmosphère purgée de gaz nocifs, le rendement est voisin de 0,5.

II.4. - TECHNIQUE DE PREPARATION -

Le solvant utilisé pour la réaction est le benzène. La vitesse de décomposition y est plus lente que dans les autres solvants. Nous l'avons préféré à l'éther sulfurique bien que ce dernier ne forme pas de complexe avec le D.P.P.H. à l'état cristallisé. L'extraction des molécules de benzène hors des cristaux issus de solutions benzéniques est aisée.

- Préparation -

Dix grammes de D.P.P.H - H frafchement lavés dans l'éther sulfurique et recristallisés dans le chloroforme sont dissous dans 500 cc de benzène sec, dix grammes de sulfate de potassium neutre anhydre, et dix grammes de Ag_2O sont ajoutés.

La solution est agitée vigoureusement pendant vingt quatre heures dans l'obscurité. Un courant d'air sec,et débarrassé des gaz liquéfiables dans un piège à azote liquide, est envoyé de façon discontinue sur la solution, pour les raisons suivantes :

- Le contact air-solution-oxydant est augmenté
- La solution est progressivement amenée à saturation en D.P.P.H.

La solubilité du D.P.P.H est de $36 g.litre^{-1}$. Le courant d'air est interrompu afin que les projections formées sur les parois du ballon réactionnel soient dissoutes par les vapeurs de benzène se condensant sur les parois.

En fin de réaction, la température est amenée à 10°C, et la solution est presque à saturation. Elle est extraite et filtrée deux fois sur des filtres garnis d'Ag_2O, une troisième fois sur un filtre en coton. Les filtres sont garnis d'oxydant car la filtration est une opération lente.

La solution est mise à évaporer dans un premier cristallisoir. Un courant d'air sec et purgé est envoyé sur la solution pour accélérer la vitesse d'évaporation du benzène. La solution étant presque à saturation au début de l'opération, les premiers cristaux se forment très vite.

Après un certain laps de temps, la solution est retirée du premier cristallisoir, filtrée sur un filtre garni d'oxydant et sur un autre en coton (les filtres étant disposés en cascade),puis

introduite dans un second cristallisoir. Au fond du premier cristallisoir, on recueille les cristaux qui forment la première fraction, les dépôts formés sur les parois du cristallisoir sont mis à part. La même opération est répétée à intervalles de temps de plus en plus courts. L'évaporation rapide du benzène maintient la température à 10°C. Les cristallisations sont faites dans un endroit sombre. Le temps qui s'écoule entre la fin de la réaction et la dernière cristallisation n'excède pas deux heures.

Les cristaux sont broyés, le benzène est éliminé par chauffage progressif jusqu'à 100°C et sous vide suivant la méthode indiquée par J.A Lyons et Watson (16).

Le rendement de la réaction en D.P.P.H. pur augmente au fur-et-à-mesure que le nombre de fractions augmente. La susceptibilité magnétique des échantillons ne varie pas de façon continue d'une fraction à l'autre.

II.5. - VARIETES CRISTALLINES DU D.P.P.H. -

II.5.1 - Cristaux Obtenus à Partir de Solutions Benzéniques Variété Monoclinique -

Le D.P.P.H. cristallise en formant de grands cristaux. Les paramètres de la maille sont portés dans les deux premières colonnes du tableau II,1.

Cette variété monoclinique se présente sous deux aspects.

- Premier type (32) : Elle est obtenue, quel que soit le degré de pureté du D.P.P.H mis en solution, s'il n'est pas suffisamment pur, les cristaux contiennent des inclusions de D.P.P.H-H.

Le D.P.P.H forme un composé équimoléculaire avec le benzène et contient deux molécules de D.P.P.H par maille. Les cristaux perdent lentement les molécules de benzène qu'ils contiennent. Broyés en poudre après avoir été préparés, ces cristaux introduits dans un récipient où l'on fait le vide perdent 10 % du poids initial en huit jours, ce qui correspond à un peu plus d'une molécule de benzène pour deux molécules de D.P.P.H.

Les clichés de Debye Scherrer effectués sur la poudre avant et après cette expérience sont identiques.

Par contre, si l'on essaie d'extraire toutes les molécules de benzène en chauffant la poudre jusqu'à 120°C et sous vide, (ce chauffage se faisant progressivement à la vitesse de 1°C toutes les douze heures), les clichés de Debye Scherrer effectués avant et après cette expérience, sont différents.

Il semble que la molécule de benzène stabilise un squelette cristallin subsistant même après le départ d'une fraction de C_6H_6.

Ces cristaux, après avoir été soumis aux rayons X, présentent quelques semaines plus tard, des boursouflures jaunes sur leurs faces.

La susceptibilité magnétique des cristaux, même placés dans un endroit obscur, diminue en fonction du temps.

- Second type (34) : Les paramètres de la maille sont indiqués dans la seconde colonne du tableau. Les cristaux sont exempts de benzène, et la maille est très voisine de celle du premier type décrit. La densité est très faible, le coefficient de comparité, rapport du volume de Van der Waals de l'ensemble des molécules au volume de la maille est de 0,5.

Les auteurs ont vérifié l'absence de molécules de benzène au moyen d'une analyse pondérale.

Nous n'avons jamais réussi à obtenir un cristal sans benzène directement après la cristallisation.

II.5.2 - Cristaux Préparés à Partir de Solutions de Chloroforme, Variété Triclinique -

La variété triclinique (33) est également obtenue à partir de solutions dont le solvant est l'acétone, le sulfure de carbone, ou le tétrachlorure de carbone.

Mis à part le cas du tétrachlorure de carbone, la maille cristalline a des dimensions indépendantes de la nature du solvant, bien que les volumes des molécules de solvant diffèrent notablement ; de plus, les taches de diffraction, sans avoir toujours exactement la même intensité, diffèrent très peu.

Les poudres de D.P.P.H (acétone) et de D.P.P.H (S_2C) chauffées sous vide jusqu'à 80°C, présentent des clichés de Debye Scherrer semblables avant et après ce traitement.

Le comportement du D.P.P.H. chloroforme est différent : il faut chauffer jusqu'à 120°C pour constater une perte de poids, mais les diagrammes de diffraction montrent une destruction partielle de la structure.

Les pertes de poids constatées indiquent que pour quatre molécules de D.P.P.H, contenues dans la maille, se trouve également une molécule de solvant.

Le D.P.P.H ($C\,Cl_4$) est triclinique.

a = 20,1 Å	α = 102°
b = 13,2 Å	β = 91°
c = 7,6 Å	γ = 95°

Le paramètre "a" est celui qui a le plus varié (ces mesures ont été effectuées à partir de clichés de Bragg et de de Jong).

Il y a une molécule de $C\,Cl_4$ pour quatre molécules de D.P.P.H. Les intensités des taches de diffraction diffèrent de celles précédemment observées. Cependant, quel que soit le solvant, les structures sont isotypes. Cette variété cristalline se comporte comme le D.P.P.H benzène : il existe un squelette stable formé par les molécules de D.P.P.H et contenant des molécules de solvant.

Seule, la détermination de la structure cristalline des deux variétés permettrait de conclure quant à la nature du "complexe" D.P.P.H solvant.

Les cristaux, après exposition aux rayons X, présentent, quelques semaines plus tard, de petits points jaunes sur les faces, de même, la susceptibilité magnétique varie en fonction du temps.

II.5.3 - Cristaux Préparés à Partir de Solutions Ethérées. Variété Orthorhombique -

Dans l'éther toujours, et parfois dans le sulfure de carbone et le chloroforme lorsque le D.P.P.H mis en solution est pur à 99,5 %, nous avons isolé une espèce cristalline qui n'avait pas encore été décrite. Cette variété nous paraît correspondre au D.P.P.H exempt de solvant. Les paramètres de la maille sont portés dans la dernière colonne du tableau II,1.

Les aiguilles obtenues à partir de solutions éthérées, broyées et portées sous vide à 80°C, ont un poids constant. Ces cristaux ne contiennent pas de molécules de solvant incluses.

Les clichés de Bragg effectués avant et après cette expérience, mais portant sur des cristaux non broyés, sont identiques. Ces aiguilles exposées aux rayons X restent inaltérées par la suite. La susceptibilité magnétique n'est que de $2,69.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. au lieu de 2,74 à 20°, résultat en mauvais accord, la précision des mesures magnétiques étant de l'ordre de 0,01%

Une autre variété orthorhombique a été obtenue dans le sulfure de carbone (39). La densité indiquée a été calculée en supposant qu'il n'y avait pas de molécules de solvant. Nous n'avons pas isolé cette variété instable aux rayons X, d'après l'auteur.

II.5.4 - Groupe Spatial du D.P.P.H Orthorhombique -

Les extinctions systématiques relevées sur les rétigrammes de de Jong ne permettent pas de préciser exactement le groupe de symétrie du cristal que nous avons obtenu.

Nous avons :

$h = 2n \qquad (h\ k\ 0)$

$k + l = 2n \qquad (0\ k\ l)$

ce qui correspond au groupe P.n.m.a, ou au groupe $Pn2_1a$, (soit après échange de l et k, le groupe $Pna2_1$).

Le groupe P.n.m.a, centrosymétrique, contient huit homologues, le groupe $Pna2_1$, non centrosymétrique, contient quatre homologues.

La mesure de la densité indique que huit molécules sont contenues dans la maille, il n'est pas possible de conclure, quant à l'existence ou non d'un centre. La détermination d'un centre de symétrie dans une structure peut se faire au moyen de tests simples ou bien en dernier lieu, par la statistique de Wilson.

II.5.4.1 - Test de pyroélectricité -

Un cristal centrosymétrique ne peut pas être pyroélectrique ou piézoélectrique. Le test de pyroélectricité se fait de la façon suivante : on dépose la poudre sur une plaque métallique portée à la température de l'azote liquide, des charges électriques apparaissent, provoquées par la variation brutale de la température si le groupe spatial de la poudre n'est pas centrosymétrique, dans ce cas, la poudre adhère à la plaque pendant quelques instants. L'adhérence de la poudre de D.P.P.H orthorhombique a été comparée avec celle du sel de Seignette

(pyroélectrique), de l'aluminium en poudre (non pyroélectrique) et de NaCl (non pyroélectrique). Le D.P.P.H (éther) paraît être non centré.

Ce test est insuffisant pour se prononcer, aussi avons-nous utilisé la statistique de Wilson.

II.5.4.2 - Statistique de Wilson (35) -

La valeur moyenne des facteurs de structure diffère suivant que la structure est centrosymétrique ou non. Le facteur de structure d'une structure centrosymétrique est réel, il est complexe dans le cas contraire.

Le rapport de Wilson : $\rho = \frac{|F|^2}{I_{moyen}}$ est identique pour toutes les structures centrosymétriques où $\rho = \frac{2}{\pi} = 0,637$ et pour les structures non centrosymétriques $\rho = \frac{\pi}{4} = 0,785$. Le rapport ρ se calcule tache par tache. I_{moyen} est la moyenne des intensités de réflexion se produisant pour des valeurs voisines de θ, θ étant l'angle de Bragg. Nous donnons en appendice un aperçu de la partie théorique de cette méthode.

- Programme de calcul -

Le programme est écrit en langage Fortran pour l'I.B.M. 1620 du laboratoire.

Le calcul s'effectue en deux temps :

a) Les données à introduire sont :

- les caractéristiques de la maille
- 10 valeurs pour θ

Les cartes portant la valeur de $F_o(h,k,l)$ en fonction de h,k,l sont lues successivement, le calcul se faisant en même temps. Les dix valeurs introduites pour θ divisent l'espace réciproque en dix sphères concentriques, nous obtenons ainsi dix zones ou θ est limité en valeur supérieure et en valeur inférieure. La distance du noeud à l'origine est calculée et la tache est classée dans la zone correspondante. Pour chaque zone, on calcule au fur-et-à-mesure que les cartes sont lues

$$F_o\ (h,k,l)$$

$$\left| F_o\ (h,k,l) \right|^2\ ,\ n_\theta$$

n_θ : nombre de taches faisant partie de la zone.

Lorsque toutes les cartes ont été lues, le rapport de Wilson est donné par l'expression :

$$\rho = \frac{1}{n_\theta} \cdot \frac{\left[\sum F_o(h,k,l)\right]^2}{\sum\left[F_o(h,k,l)\right]^2}$$

Le rapport de Wilson final est la moyenne des dix rapports calculés.

b) Dix points de la courbe de Rogers (36) sont calculés.

$$N(z) = f(z)$$

$$z = \frac{I}{I_{moyen}}$$

I est l'intensité de la réflexion

I_{moyen} est l'intensité moyenne de la zone où se situe la réflexion.

N(z) : le nombre de réflexions dont les intensités sont inférieures ou égales à z, divisé par le nombre total de réflexions appartenant à la zone.

N(z) = f(z) est une droite si la structure n'est pas centrée, par contre, si la structure est centrée, on obtient une courbe dont toutes les ordonnées sont supérieures à la droite précédente .

- Résultats -

Le rapport trouvé est de 0,69. La courbe de Rogers laisserait supposer qu'il existe un centre de symétrie (figure II,6)

L'échec de la méthode pourrait provenir d'une mauvaise mesure des intensités due à une variation importante du facteur d'absorption, d'une réflexion à l'autre.

Les cristaux sont constitués de feuillets longs et étroits s'empilant les uns sur les autres dans la direction c, si le groupe est $Pna2_1$. Les dimensions de ces cristaux sont :

a = 0,05mm

b = 10mm

c = 0,3mm

Si l'on se reporte au chapitre I.1.3,les dimensions du cristal seraient la cause principale de la variation du facteur d'absorption.

Il se peut aussi que la valeur intermédiaire du rapport de Wilson soit due au fait que si la structure n'est pas centrée, les molécules doivent avoir une répartition très voisine de celle qu'elles auraient si le système était centré. Il semble que cette conclusion doive être retenue.

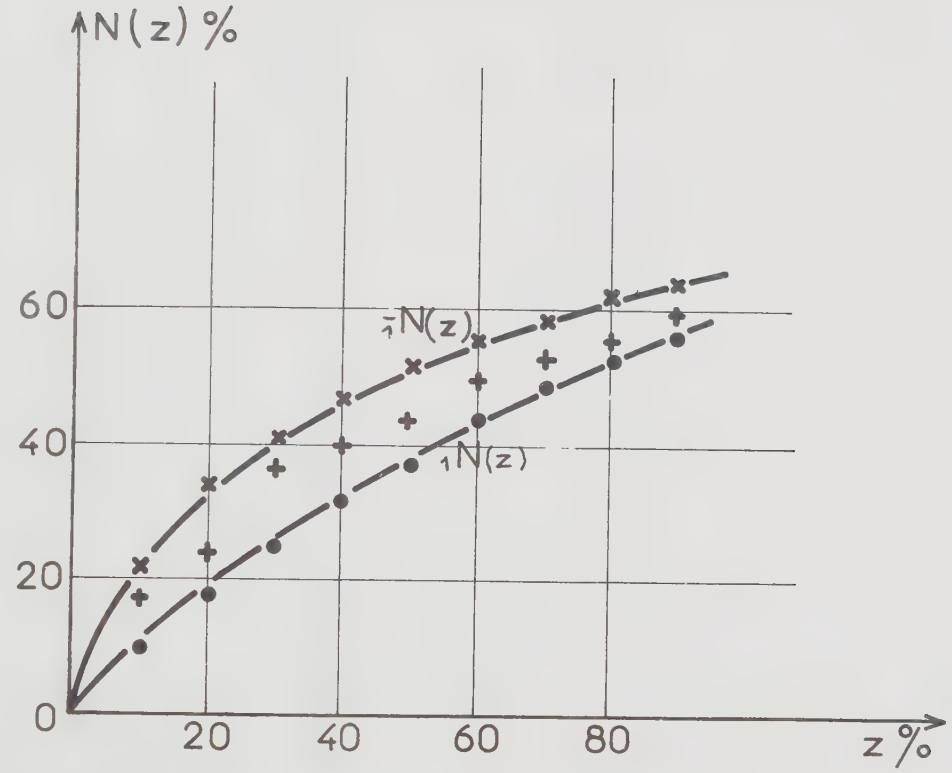


FIG II 6 Courbe de ROGERS.

× ₁N(z) courbe théorique pour une structure centrosymétrique.

• ₁N(z) " " " non "

\+ points expérimentaux pour le D.P.P.H

II. 6 - HYPOTHESE DE REPARTITION DES MOLECULES -

Trois modèles moléculaires ont été retenus, nous avons déplacé progressivement la molécule dans la maille, les hypothèses donnant lieu aux facteurs de reliabilité les moins mauvais ont été affinées..

Nous avons fait ces tentatives en ne préjugeant pas de l'existence ou de l'absence d'un centre. Seul, un modèle moléculaire s'est avéré satisfaisant.

Finalement, que le groupe soit P.n.m.a ou $Pna2_1$, nous sommes arrivés à une répartition analogue, ce qui confirmerait le résultat apporté par la statistique de Wilson. Cette répartition est donnée sur la figure (II, 7), nous y avons supposé que le groupe était $Pna2_1$, afin de montrer qu'il était possible, ou presque possible, d'envisager l'existence des miroirs du groupe P.n.m.a.

La molécule dessinée en pointillé fait partie de la demi-maille supérieure, les trois autres molécules se déduisant les unes des autres de la même manière que celles représentées dans la demi-maille inférieure.

Il n'est pas possible d'amener en superposition les deux atomes d'azote dont l'un porte l'électron célibataire d'une molécule avec les mêmes atomes d'azote de la molécule immédiatement supérieure, comme le supposait K.Masudi et J.Yamaguchi (34).

Pour obtenir ces hypothèses, nous avons considéré qu'il ne pouvait y avoir d'interprétation entre les molécules, ce qui permet d'éliminer d'entrée un grand nombre de suppositions.

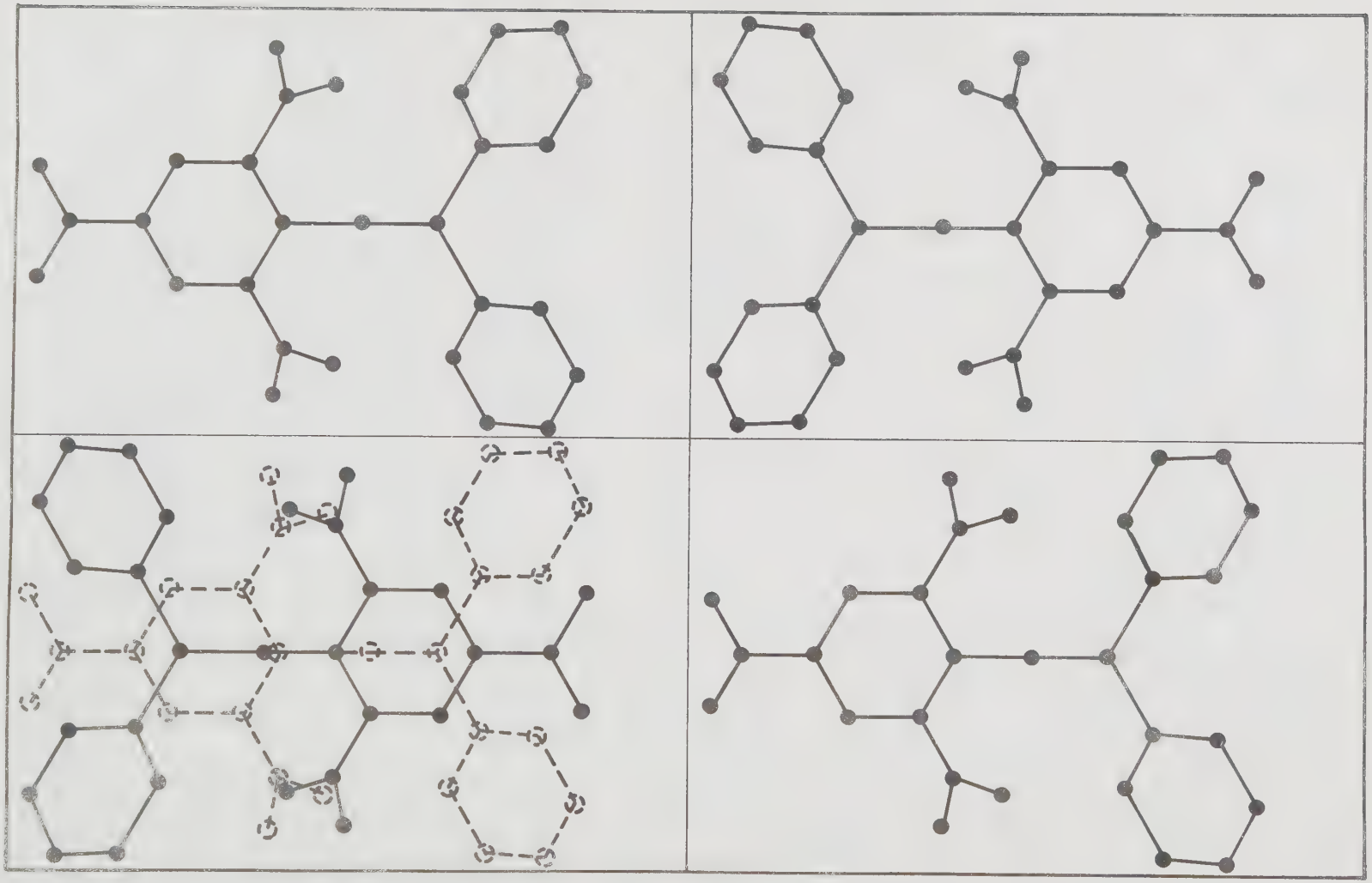


FIG II, 7 Projection sur xOz

La solution proposée pour la structure, bien que vraisemblable, ne donne pas un facteur de reliabilité satisfaisant, de sorte qu'il nous est impossible de prouver le bien-fondé d'une telle hypothèse.

Les raisons de l'échec de la détermination cristalline peuvent provenir de mauvaises mesures des intensités des réflexions dues à un mauvais cristal. D'autre part, la fonction de Patterson n'est pas interprétable : il y a 232 atomes de C, N ou d'O dans la maille et pas d'atome lourd, soit 53 592 pseudo-atomes, et de plus la molécule de D.P.P.H n'est pas suffisamment plane.

Nous n'avons peut-être pas su tirer tout le parti possible de nos mesures, mais la recherche de cette structure suppose que nous utilisions des méthodes de recherche plus puissantes que celles utilisées.

II. 7 - C O N C L U S I O N -

Il est possible de préparer du D.P.P.H pur en grandes quantités, avec un rendement de 0,5.

Les cristaux de D.P.P.H obtenus par évaporation de solutions éthérées peuvent être obtenus même si la poudre initiale n'est pas très pure, sa pureté devant cependant être voisine de 99 %. Les cristaux sont des lamelles minces et de petites tailles, en siliconant les parois des cristallisoirs, les cristaux obtenus sont plus gros mais, leurs dimensions en font de mauvais échantillons pour la diffraction de rayons X.

Nous n'avons pas essayé de préparer des cristaux par sublimation.

La variété cristalline orthorhombique que nous avons mise en évidence paraît correspondre au D.P.P.H cristallisé, exempt de solvant.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) J.ZANCHETTA - Thèse Bordeaux 1961.

(2) S.CIBOROWSKI - Trans.Faraday Soc. 57, 1123-30, 1961.

(3) N.GILSON-LERAY, S.MAY - J.Chim.Phys. 58, 506-7, 1961.

(4) A.CHAPIRO - Comptes-rendus 233, 792-4, 1952.

(5) A.CHAPIRO - Comptes-rendus 237, 247-50, 1953.

(6) L.BOUBY, A.CHAPIRO - J.Chim.Phys. 52, 645-656, 1955.

(7) A.CHAPIRO - J.Chim.Phys. 58, 442-54, 1961.

(8) J.C.GOWAN - J.Appl.Chem. 9, 93-95, 1959.

(9) R.C.LAMB - J.Am.Chem.Soc. 84, 2635-40, 1962.

(10) J.GLAVIND - Acta. Chem. Scand. 18-9, 2173-8, 1964.

(11) C.KIKUCHI, V.W.COHEN - Phys.Rev. 93, 394-8, 1964.

(12) L.S.SINGER, C.KIKUCHI - J.Chem.Phys. 24, 170-5, 1956.

(13) A. et L.VAN ROGGEN, W.GORDY - Phys.REv.50,105, 1957.

(14) H.W. de WIJN, J.M.C. HENNING - Physica 28, 592-8, 1962.

(15) YOU HING TCHAO - C.R. 261, 12, 2346-9, 1965.

(16) J.A.LYONS, W.F.WATSON - J.Polymer.Sc. 18, 141, 1955

(17) ZANCHETTA, A.MARCHAND, A.PACAULT - Prepints papers intern. Symp. Free Radical, 5th Uppsala - 76,1 76-7, 1961.

(18) J.ZANCHETTA, A.MARCHAND, A.PACAULT - C.R. 258, 1496-9,1964.

(19) LADDIE, R.GRIFFITH - Thèse Université de Californie - 1956.

(20) A.SUZUKI, M.TAKAHASHI, K.SHIOMI - Bull.Chem.Soc.Jap. 36(8) 998-1006, 1963.

(21) P.J.PROLLS, L.H.SUTCLIFFE - Trans Faraday Soc. 59, 489, 1963.

(22) S.GOLDSCHMIDT - Ben 55, 628, 1920.

(23) S.GOLDSCHMIDT, K.RENN - Ben. 55, 628, 1922.

(24) R.M.POIRIER, E.J.KAHLER, F.BENINGTON - J.Org.Chem. 17, 1437, 1952.

(25) T.LAEDERICH, P.TRAYNARD - C.R. 254, 1826-1828, 1962.

(26) J. LOTHE, G. EIA - Acta Cham. Scandinavia 12, 1535-7, 1958.

(27) M. INOKUCHI, M. KINOSHITA - Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 1627, 1960.

(28) Mlle BERTHET - Thèse Paris 1957.

(29) N. S. GARIF'YANOV, B. M. KOZYREV - Doklady Akad. Nauk. SSSR 118, 738, 1958.

(30) V. B. GOBELEV - Zh. Fiz. Kim. 39(2), 381, 1965.

(31) J. HOUSTY - Communication privée.

(32) Mlle STERNBERG - C. R. 240, 990, 1955.

(33) C. M. GILLAURY - Physica 28, 592-8, 1962.

(34) K. MASUDI, J. YAMAGUCHI - J. Phys. Soc. Jap. 20-3, 359-363, 1965.

(35) A. J. C. WILSON - Acta Cryst. 348, 1948.

(36) E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, D. ROGERS - Act. Cryst. 210, 1950.

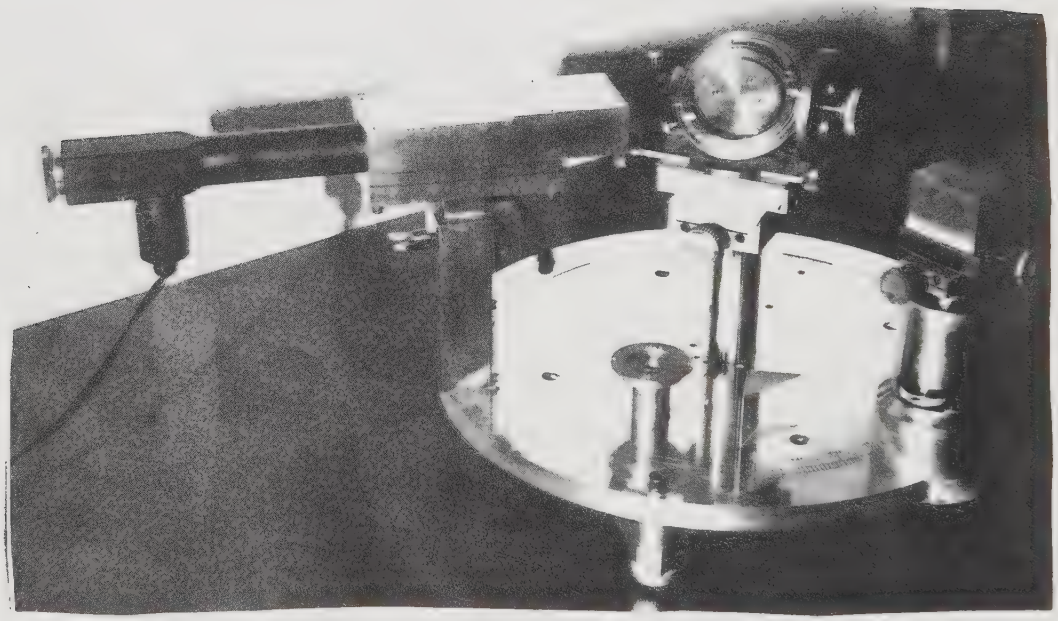
(37) A. J. WILSON - Nature London - 150, 1942.

(38) E. W. HUGUES - Act. Cryst. 34, 1949.

(39) M. INOKUCHI, Y. MARADA, Y. MARUYAMA - Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 1559, 1962.

(40) JAHNKA, EMDE - Tables of functions - Leipzig Teubner 1938.

APPAREIL PERMETTANT L'ORIENTATION ET LA FIXATION DE CRISTAUX



APPAREIL PERMETTANT L'ORIENTATION ET LA FIXATION DE CRISTAUX SUIVANT UNE DIRECTION

III.1 - BUT -

L'appareil est destiné à faciliter les manipulations nécessitées par la mesure de l'anisotropie magnétique d'un cristal par la méthode de Krishnan (1). Le cristal est fixé à une tige de verre fine. La direction de la tige faisant un angle déterminé avec les axes cristallographiques du cristal. L'appareil permet de faire cette fixation de façon précise, l'ordre de l'erreur commise est de 5' d'angle.

III.2 - DESCRIPTION -

Sa conception est celle d'un goniomètre à deux cercles.

Le cristal est déposé sur une platine de Fedorov occupant le centre de l'appareil. Le cristal une fois fixé sur la platine, peut prendre toutes les orientations possibles. La platine peut se déplacer suivant deux directions perpendiculaires et horizontales. Elle est fixée sur un plateau p, figure III,1 et III,2. Le plateau p, tourne autour d'un axe vertical A(p). Le mouvement du plateau est mesuré à 2' d'angle près. Le vernier est porté par la couronne f.

Le collimateur et la lunette des goniomètres classiques ont été remplacés par une seule pièce, 1, c'est une lunette autocollimatrice fonctionnant en viseur, si l'on dispose une lentille devant l'objectif de la lunette. L'axe optique est horizontal et concourant avec l'axe A(p). La tige de verre est déposée sur le support de la lunette dans une cannelure prévue à cet effet. L'axe d'allongement de la tige est parallèle à l'axe optique.

Un support de tige supplémentaire g, est fixé, ainsi que le pied de la lunette, sur une couronne f. Le support g, se déplace verticalement et hori-

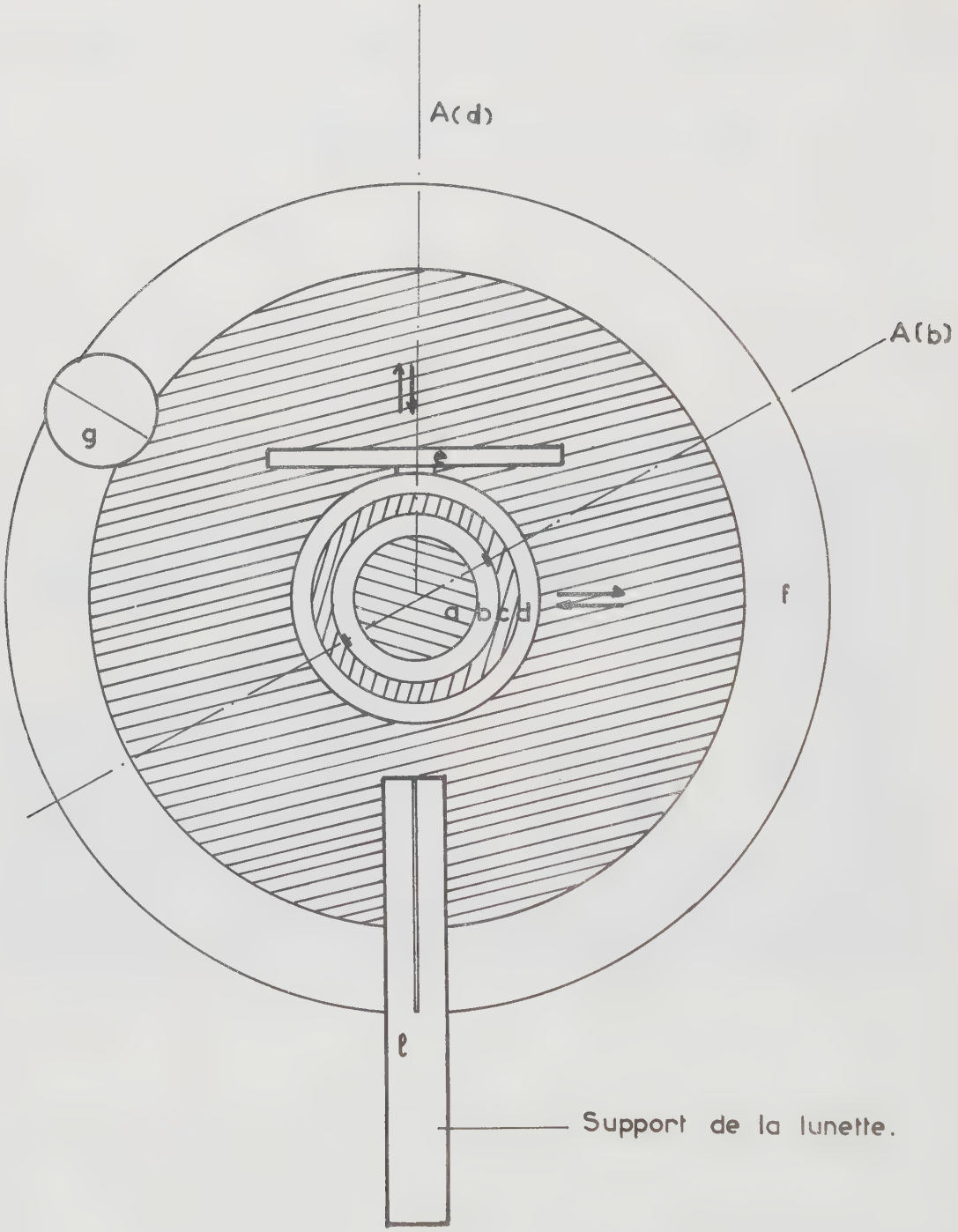


FIG III 1 Vue de dessus.

Les axes A a et A c sont perpendiculaires au plan de la figure.

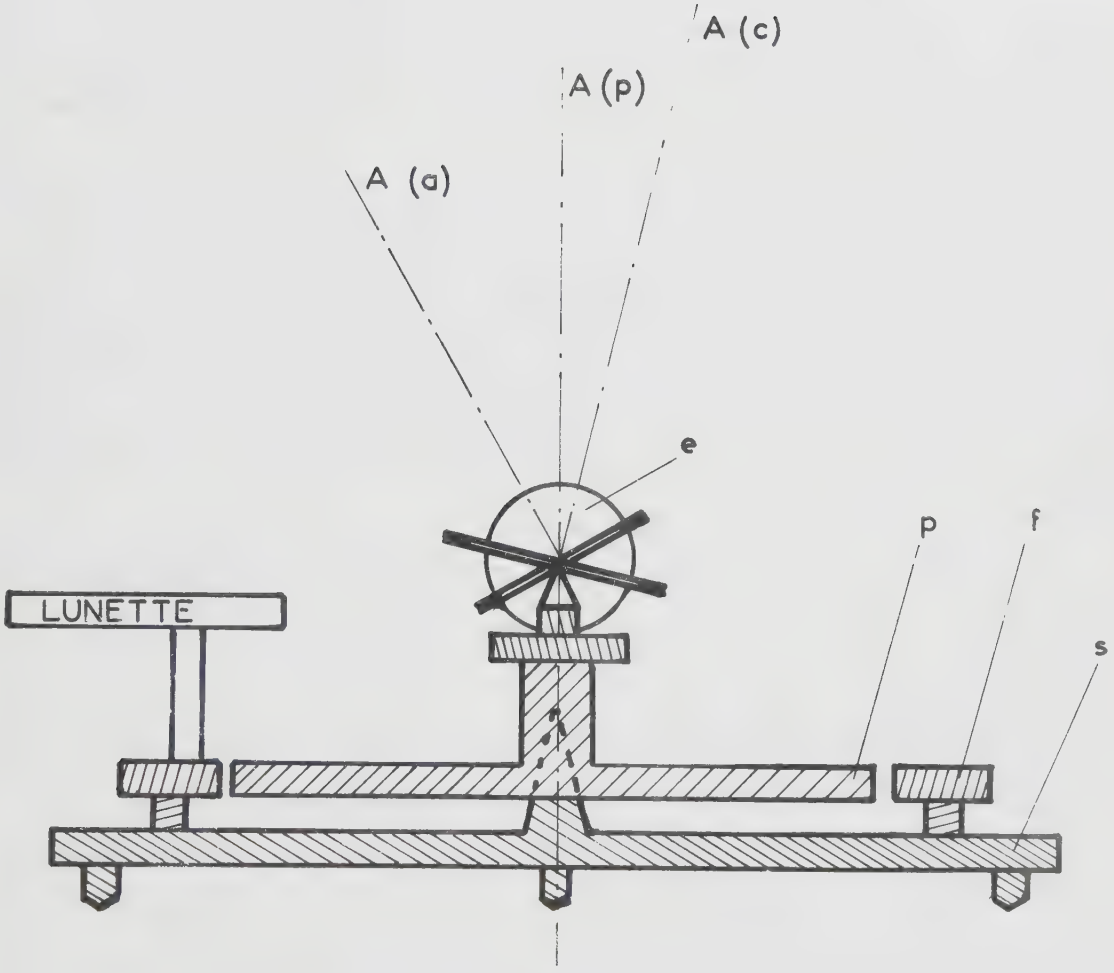


FIG III 2 Vue de coté.

Les axes A(d) et A(b) sont perpendiculaires au plan de la figure.

zontalement suivant deux directions perpendiculaires, l'une tangentielle l'autre radiale.

La couronne f est fixée sur un socle s, reposant sur trois pieds de longueur réglable. Un tronc de cône est fixé au centre du socle s, il matérialise l'axe de rotation, A(p). Le plateau p, vient s'emboîter sur ce tronc de cône.

La platine de Fedorov est constituée de plusieurs disques et couronnes concentriques, a, b, c, d. Mécaniquement, son fonctionnement est celui d'un double cardan. A(a), A(b), A(c), A(d) sont les axes de rotation des disques. Dans la description ci-dessous, tous les disques sont supposés être dans le même plan, celui du disque d supposé horizontal. Le disque d tourne autour d'un axe horizontal A(d), ce mouvement est repéré au moyen du tambour e, à 5' d'angle près.

A(d) peut prendre n'importe quelle direction dans un plan horizontal, puisque le plateau p, tourne autour de l'axe A(p), et que la platine est solidaire du plateau.

L'axe A(c) est vertical, le mouvement de rotation de c, est repéré au moyen d'un vernier, donnant 5' d'angle, et gravé sur d.

L'axe A(b) est horizontal. Les extrémités de l'axe A(b) sont solidaires du disque c. Ainsi lorsque le disque d est fixé et horizontal, l'axe A(b) peut prendre n'importe quelle direction dans un plan horizontal. Le mouvement du disque b n'est pas mesurable.

L'axe A(a) est vertical. Le mouvement du disque a, est mesurable au degré près.

Par construction et quelle que soit la position de la platine, A(d) sera perpendiculaire à A(c) de même que A(b) sera perpendiculaire à A(a).

L'axe A(d) de la platine est orthogonal à l'axe optique, si le vernier repérant le mouvement du plateau p et gravé sur la couronne f indique 8°24'. Cette valeur est importante car pour beaucoup de réglages de cristaux, il faudra bloquer le plateau en face de cette valeur.

Les accessoires de la lunette autocollimatrice sont une lentille et un prisme dont une face est métallisée. La lentille se visse davant l'objectif de la lunette qui fonctionne alors comme viseur. L'objet visé, pour être vu nettement dans l'oculaire, doit être situé à 10 cm au moins, 11 cm au plus, de la lentille du viseur.

Le prisme à paroi métallisée sert à vérifier le réglage de l'horizontalité de la platine, et celui de la verticalité d'un des fils du réticule.

La lunette fonctionne en système d'autocollimation, lorsque l'on allume la petite lampe logée à l'intérieur de la lunette et que la lentille a été dévissée. On verra dans l'oculaire une croix lumineuse, si l'on place devant la lunette et perpendiculairement à l'axe optique, une surface réfléchissante, ou la face métallisée du prisme.

III. 3 - MANIPULATION -

III. 3. 1 - Réglage du fil vertical du réticule -

Le zéro du vernier "e" est mis en coïncidence avec le zéro du tambour également porté par la pièce "e", le tambour est solidaire du disque d, le vernier ne l'étant pas.

Le disque d est alors horizontal. Tous les autres disques sont mis dans le plan du disque, d.

On pose le prisme à paroi métallisée sur le disque a, on s'assure par autocollimation, que la face métallisée est perpendiculaire à l'axe optique. La lunette fonctionnant en viseur, on amène en coïncidence le fil vertical du réticule avec une arête du prisme, cela de préférence en tournant le corps de la lunette à l'intérieur de son support, les vis à tête creuse du support étant serrées ensuite pour fixer la lunette.

III. 3. 2 - Réglage de la position du cristal -

Deux types de réglage sont possibles suivant que le cristal à régler

présente ou non des facettes réfléchissantes.

Le préréglage se fait en utilisant la lunette comme viseur.

Le réglage fin se fait par autocollimation, si les cristaux ont des faces suffisamment réfléchissantes, sinon au moyen de clichés de Bragg. Un support de tête goniométrique a été prévu, on le substitue au disque a. Lorsque le réglage est fait aux rayons X, on place la tête goniométrique sur le support.

III.3.2.1 - Cristal ayant une face et une arête repérable visuellement.

Fixation du cristal : le cristal est fixé sur le disque central par une trace de vacoplast, ou bien il est maintenu par une tige de verre dont les extrêmités sont fixées dans des traces de vacoplast fixées sur le disque.

Réglage de l'arête : la platine est initialement dans la position indiquée lors de la description.

L'axe A(d) est perpendiculaire à l'axe A(b), si le vernier porté par le disque d indique 90° ou 270°.

On amène l'axe A(b) à être parallèle à l'axe optique en manoeuvrant le plateur p, le vernier f indique 8°24'.

La lunette est utilisée comme viseur. La mise au point est assurée par les vis de commande situées sous la platine. L'arête du cristal est amenée en coïncidence avec le fil vertical du réticule, en manoeuvrant le disque b.

Le plateau p, est manoeuvré pour que l'axe A(d) soit parallèle à l'axe optique. L'arête du cristal est amenée en coïncidence avec le fil vertical du réticule en manoeuvrant le disque d, par le bouton de commande placé sur la pièce e.

L'arête est alors verticale.

Réglage de la face : la face est réglée perpendiculairement à l'axe optique par autocollimation, le plateau p, étant uniquement utilisé au cours

de ce réglage.

Le cristal est réglé.

Il est possible d'effectuer un réglage différent.

Fig. III.3 : un cristal orthorhombique est déposé sur la platine. Il repose sur le disque a, par la face (001).

En tournant de 90° le disque d, par le bouton de commande fixé sur e, la rangée [001] est parallèle à l'axe optique si le zéro du vernier gravé sur f est en face de 8°24', sinon la rangée [001] est dans un plan horizontal. La lunette fonctionnant en viseur, la rangée [010] est alors amenée en coïncidence avec le fil vertical du réticule, en tournant de 90° en sens inverse le disque d, la rangée [010] sera parallèle à l'axe optique si le plateau est sur la "position de zéro", c'est-à-dire de 8°24'.

Si les faces sont assez réfléchissantes et bien définies, un réglage par autocollimation est plus précis. Les faces sont amenées successivement et perpendiculairement à l'axe optique, en manoeuvrant le tambour e pour la face (001) ou le plateau p pour les faces (100) et (010).

III.3.2.2 - Cristal ayant une arête repérable visuellement -

L'arête du cristal sera réglée verticalement, comme il est indiqué au paragraphe III.3.2.1.

III.3.2.3 - Cristal ayant une face repérable visuellement -

La lunette fonctionne en viseur.

En manipulant le plateau p, on amène l'axe A(b) à être approximativement parallèle à l'axe optique. La position du disque a est réglée afin que l'on voie le plan de la face par la tranche dans l'oculaire. La position du disque b est réglée pour que la trace de la face soit confondue avec le fil vertical du réticule.

Le plateau p est manoeuvré de manière à ce que l'axe A(d) soit approximativement parallèle à l'axe optique. La lunette fonctionne comme dis-

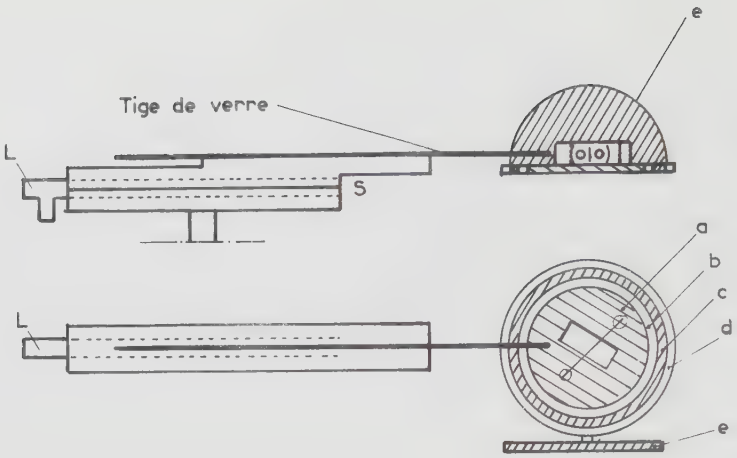


FIG III 3 Réglage d'un cristal ayant face et arête repérable.

S Support de la lunette.

L Lunette.

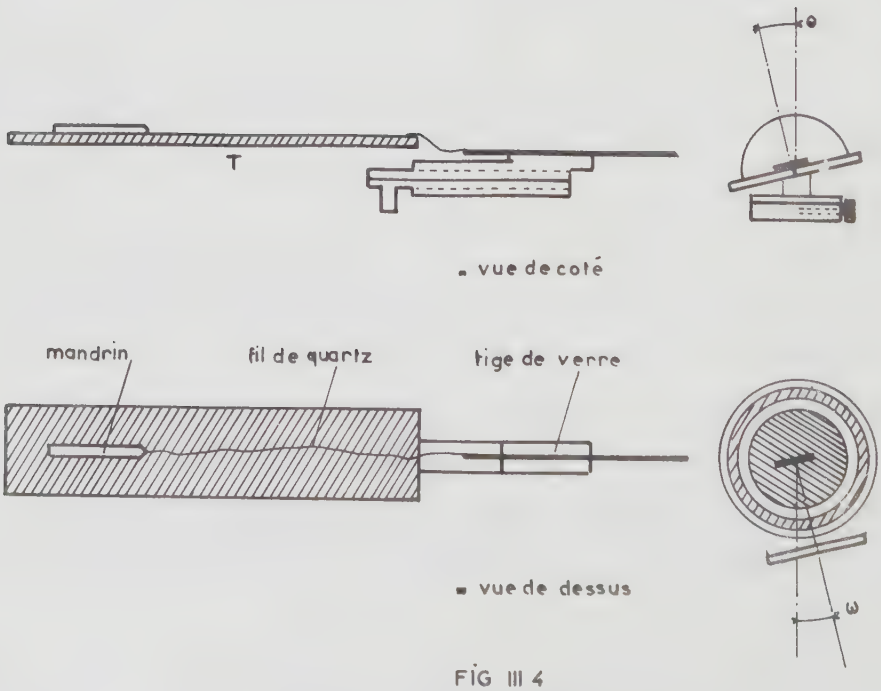


FIG III 4

Schéma de la manipulation

positif autocollimateur. Pour différentes positions du vernier e variant de degré en degré, le plateau p est manipulé lentement. L'image de la croix est réfléchie dans la lunette, si la perpendiculaire de la face à orienter ne s'écarte pas plus d'un degré de l'axe optique. Le réglage est achevé lorsque le centre de la croix lumineuse coïncide avec le point de croisée des fils du réticule.

III.3.2.4 - Cristal n'ayant ni face ni arête repérables visuellement : Le réglage se fait aux rayons X. Pour repérer un axe cristallographique, il faut faire une série de clichés de Bragg.

III.3.3 - Fixation du cristal -

La figure III.4 indique le montage utilisé.

Le fil de quartz, le mandrin sont posés sur la tablette t, la tige de verre sur le support de la lunette. Le cristal a été orienté.

Le plateur p tourne d'un angle ω de longitude, (vue de dessus) et le tambour e d'un angle θ de latitude (vue de côté) afin que la tige de verre fasse les angles voulus avec la direction de réglage du cristal.

La tige de verre est amenée à proximité du cristal, le mouvement fin d'approche est assuré par l'un des mouvements de translation de la platine. La position en hauteur de la tige de verre est réglée en déplaçant le support de la lunette. Le second mouvement de translation de la platine assurant le "centrage" de la tige de verre.

Le "centrage" de la tige de verre consiste à faire coïncider le centre de gravité du cristal avec l'axe d'allongement de la tige de verre.

III.4 - MESURES GONIOMETRIQUES -

L'appareil peut être utilisé comme goniomètre. La platine de Fedorov permet de donner au cristal toutes les orientations possibles : une

seule fixation est suffisante pour une étude goniométrique complète.

En utilisant la lunette comme viseur, les angles entre arêtes sont déterminés, si l'on fait coïncider successivement un des fils du réticule avec les arêtes. En utilisant le système d'autocollimation, les angles dièdres formés par les faces sont déterminés.

III. 5 - DETERMINATION DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES DE LA CHLOROACETOPHENONE -

Les cristaux d'α chloroacétophénone sont fixés grâce à l'appareil précédemment décrit. Les anisotropies magnétiques sont mesurées à l'aide de l'appareil construit par E. POQUET et R. POINTEAU (2). Les mesures sont relatives, le cristal de référence étant l'orthodiphénylbenzène, dont l'anisotropie magnétique absolue a été mesurée par E. POQUET (3).

$$\chi_c - \chi_a = -90,19 \pm 0,13 \quad 10^{-6} \text{ U.E.M. C.G.S}$$

La susceptibilité magnétique moyenne est déterminée au moyen d'une pendule de translation du type Weiss Foex Forrer (4).

$\chi_M = -88,2 \quad 10^{-6}$ valeur en bon accord avec celle publiée antérieurement

$$\chi_M = -88,5 \quad 10^{-6} \quad (5)$$

En appelant χ_a, la susceptibilité magnétique dirigée suivant Ox

χ_b, la susceptibilité magnétique dirigée suivant Oy

χ_c, la susceptibilité magnétique dirigée suivant Oz

où Ox, Oy, Oz ont la même définition que lors de la détermination de la structure cristalline (Partie I, (Fig. 12))

Les résultats trouvés :

$$\chi_c - \chi_a = - 42,3 \ 10^{-6}$$
$$\chi_c - \chi_b = - 52,8 \ 10^{-6}$$
$$\chi_a - \chi_b = - 10,9 \ 10^{-6}$$

La détermination des susceptibilités magnétiques principales de la molécule suppose que l'on connaisse l'orientation des axes magnétiques principaux. En général, ce sont des considérations de symétrie qui guident le choix des axes. La molécule d'α-chloroacétophénone n'étant pas plane, il est difficile de choisir un système d'axes principaux. En première approximation, le magnétisme des liaisons σ est supposé isotrope (6,7), l'anisotropie magnétique n'étant due qu'aux électrons π du cycle benzénique et de la liaison C=O. Cette approximation appelle des réserves (6), un calcul rapide montre qu'une telle approximation n'est pas satisfaisante dans le cas de l'α-chloroacétophénone, et que la détermination des susceptibilités principales de la molécule nécessite une étude plus approfondie.

III.6 - CONCLUSION -

L'appareil conçu pour l'orientation et la fixation des cristaux s'est révélé d'un usage sûr. La difficulté de la détermination d'un référentiel principal pour le tenseur des susceptibilités magnétiques moléculaires de l'α-chloroacétophénone nécessite un travail où l'approximation des hypothèses concernant le magnétisme des liaisons soit plus élaborée.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA, S. BANERJEE - Phil. Trans. Soc. A 231 (235) (1933).

(2) E. POQUET, R. POINTEAU - Appareil de mesures des anisotropies magnétiques C.R. 249 (546) 1959.

(3) E. POQUET - Thèse Bordeaux (1963).

(4) A. PACAULT, A. VANKERKHOVEN, J. HOARAU, J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys. 49 (9) 470 1952.

(5) MENTZER, A. PACAULT - Structure du radical carbonyle dans les chlorures d'acides. C.R. 223, 39 1946.

(6) J. de VILLEPIN - Thèse Bordeaux 1963.

(7) J. BAUDET - Thèse Bordeaux 1961.

FOUR MONTE SUR DIFRACTOMETRE

FOUR MONTE SUR UN DIFFRACTOMETRE

IV.1 - INTRODUCTION -

Les renseignements apportés par des clichés de diffraction X de poudres, réalisés à des températures variables permettent de connaître les valeurs des coefficients de dilatation thermique, et le cas échéant, de mettre en évidence une transition polymorphique et même de préciser la température du point de transition.

Le four que nous avons mis au point a été conçu par J.Clastre.

IV.2 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL -

Les figures IV,1 , IV,2, et IV,3, représentent plusieurs vues de l'appareil.

Le four F, est entouré d'un double écran métallique D, puis d'une enveloppe en acier inox E, faite de deux parties. L'échantillon A, la butée porte-échantillon B, et la butée mobile C, se trouvent à l'intérieur du four.

IV.2.1 - L'enveloppe E -

Elle est constituée de deux coquilles s'emboîtant verticalement l'une sur l'autre. Un joint torique disposé entre les deux coquilles assure l'étanchéité. Un courant d'eau passe dans une canalisation située dans les parois des coquilles, il assure le refroidissement de l'ensemble. Les canalisations des deux coquilles sont reliées par un tuyau en caoutchouc. Le diamètre de l'enveloppe est de 140mm, sa hauteur de 150mm.

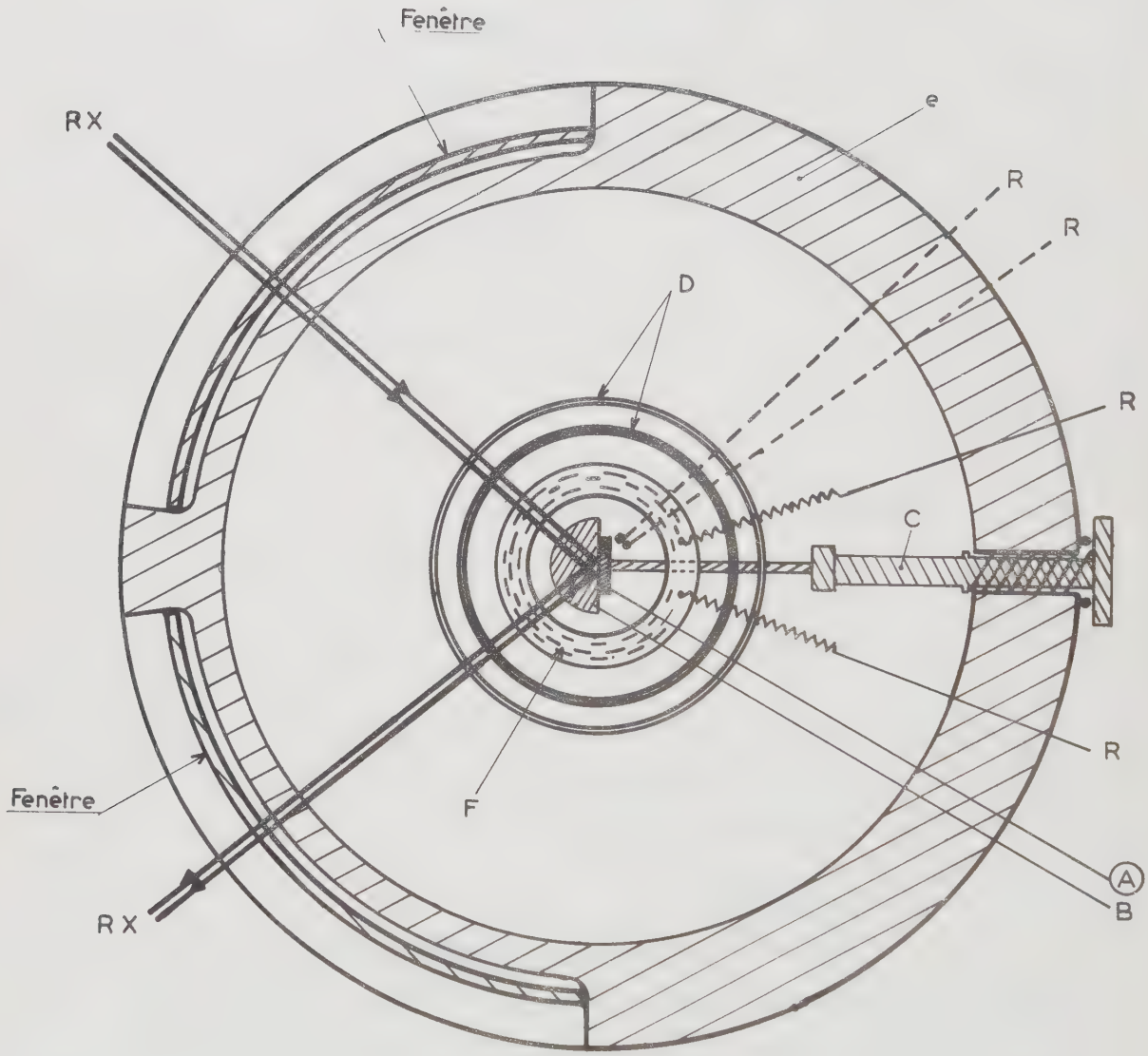


FIG IV 1 . Vue de dessus de la coquille inférieure.

IV.2.1.1 - La coquille inférieure -

A la partie supérieure de la coquille inférieure se trouvent deux fenêtres horizontales. Leur hauteur est de 5mm, leur longueur horizontale correspond à une ouverture angulaire de 85 degrés chacune. Elles sont transparentes aux rayons X. Elles sont constituées d'une feuille mince de cellophane collée sur une plaquette de laiton, elle-même fixée dans l'ouverture pratiquée dans l'enveloppe. Elles peuvent être aussi constituées de feuille d'aluminium ou de mylar.

Un plateau P, en forme de disque, est situé à mi-hauteur de la coquille inférieure. Il sert de support au four F, et au double écran métallique D. La butée porte-échantillon, en matériau réfractaire, est fixée au centre et au fond de la coquille, elle traverse le plateau P.

Un axe métallique est fixé sous la coquille, c'est l'axe de rotation de l'enveloppe.

L'originalité de la conception de ce type de four est que l'enveloppe, et toutes les pièces situées à l'intérieur de cette enveloppe, en particulier l'échantillon, sont solidaires; c'est-à-dire que toutes les parties du four sont entraînées dans le même mouvement de rotation. L'axe métallique est entraîné par un moteur contenu dans le socle du diffractomètre, un embrayage à galets assurant la transmission du mouvement du moteur à l'axe.

De part et d'autre des fenêtres, se trouvent quatre plots R servant de contacteurs électriques. Deux de ces plots servent à brancher une différence de potentiel aux bornes du four. Les deux autres sont les bornes des thermocouples.

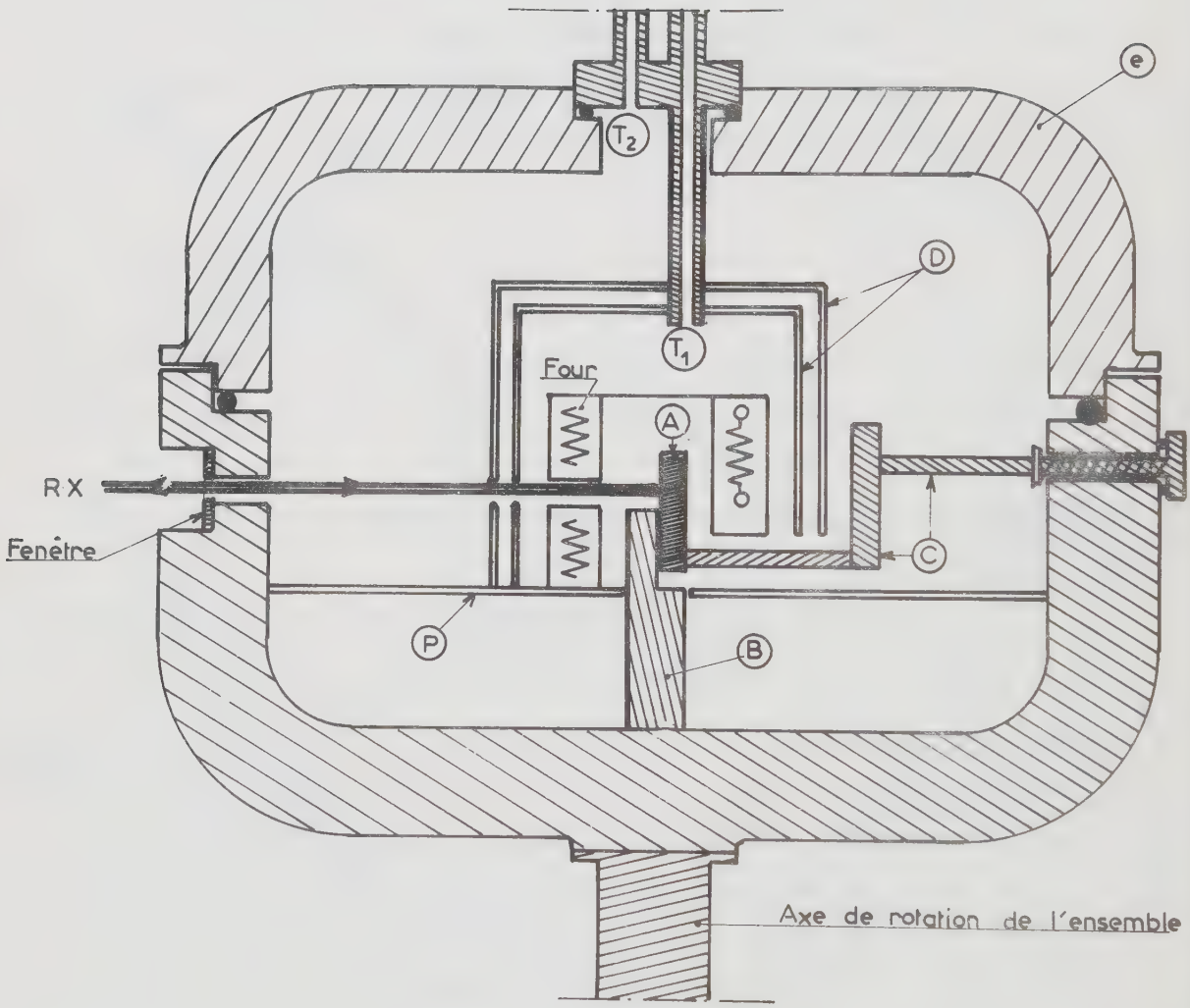


FIG IV 2 . Coupe verticale de l'ensemble.

IV.2.1.2 - La coquille supérieure -

C'est le couvercle de l'enveloppe. L'échantillon, le four, le double écran métallique, sont introduits ou retirés après avoir soulevé cette coquille.

Un orifice a été pratiqué au sommet de celle-ci.

Les gaz inertes pénètrent ou sortent par cet orifice, on peut également faire le vide.

IV.2.2. - Le Double Ecran Métallique (D) -

Il sert à maintenir une zone chaude à l'intérieur du four, et s'oppose aux pertes calorifiques par convection et par rayonnement de la zone chaude vers la zone froide. Il est constitué de deux parois cylindriques solidaires de 2mm d'épaisseur chacune et séparées par un intervalle de 5mm, au sommet de chacun d'eux, se trouve un disque servant de couvercle. Les gaz pénètrent et sortent par un orifice pratiqué dans les deux disques. Les rayons X passent dans un évidement horizontal pratiqué sur les parois latérales des cylindres, il a une forme analogue à celle des fenêtres.

Les fils de chauffage, les thermocouples et la butée mobile passent dans un orifice pratiqué sur les parois latérales, à la base des cylindres.

IV.2.3 - Le Four (F) -

C'est un cylindre creux en matériau réfractaire. L'épaisseur des parois est de 10mm, sa hauteur de 50mm, son diamètre extérieur de 50mm. Deux évidements, homothétiques de ceux existant sur le double écran métallique, servent l'un au passage des rayons X, l'autre au passage des thermocouples et de la butée mobile.

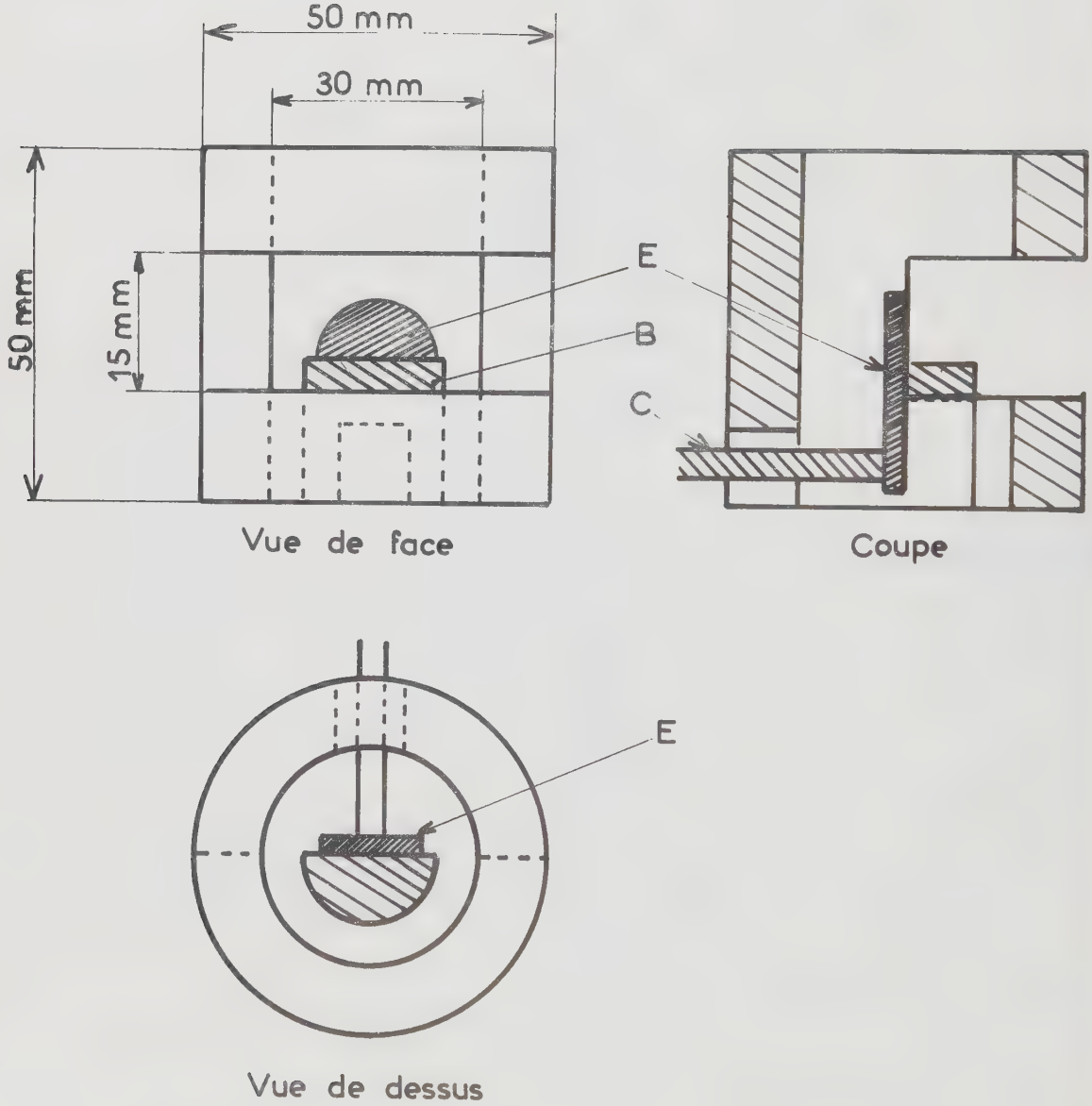


FIG IV 3 Le four

La résistance électrique est de 5 ohms, elle est noyée dans un ciment alumineux. Les fils de la résistance de chauffage sortent du support réfractaire et vont jusqu'aux plots R, situés dans la zone froide du four, ils sont gaînés dans une série de petits réfractaires tubulaires adjacents évitant tout faux contact. Le courant maximum supporté par la résistance est de 12 ampères, il est possible d'atteindre une température de 1200°C. Le fil résistant est R.N.C. super imphy.

IV.2.4 - La Butée Mobile (C) -

C'est un bâtonnet de 10mm de long en matériau réfractaire destiné à plaquer l'échantillon A, contre la butée porte-échantillon B. Ce bâtonnet est fixé sur une tige coudée métallique, dont l'extrémité vient se loger dans une cavité de l'enveloppe ou se trouve un ressort dont la tension est réglable de l'extérieur de l'enveloppe.

IV.2.5 - La Butée Porte-Echantillon (B) -

C'est un cylindre plein en matériau réfractaire. A sa partie supérieure, elle est taillée suivant un plan diamétral vertical. L'échantillon vient se fixer contre ce plan.

Son diamètre est de 20mm, la hauteur du plan est de 15mm.

IV.2.6 - L'Echantillon A -

C'est une plaquette parallélépipédique dont les dimensions ne peuvent excéder 5 . 20 . 30mm.

La plaquette est fixée verticalement. Elle doit être indéformable à haute température. Lorsqu'il est possible, l'échantillon est broyé avec du ciment alumineux, l'ensemble étant cuit. Sinon, il faut fixer sur une plaquette en ciment la pastille à étudier.

IV.2.7. - Réalisation d'une Atmosphère Inerte -

L'étanchéité de l'enveloppe est assurée par de nombreux joints. Il est préférable de travailler sous atmosphère inerte, afin d'éviter une fatigue des fenêtres lorsqu'on travaille sous vide. Le remplissage se fait en deux temps afin d'éliminer plus rapidement toutes traces d'oxygène de l'atmosphère du four. L'argon est introduit par la tubulure T_1 et chasse l'air contenu dans l'enveloppe qui est évacué par T_2. L'argon est choisi parce qu'il est sensiblement plus lourd que l'air. Il est trop absorbant aux rayons X, aussi, dès que le four est branché, on lui substitue un courant d'azote. Le balayage à l'azote est continu et dure aussi longtemps que la température à l'intérieur du four n'est pas égale à la température ambiante. L'argon est évacué progressivement par T_2, puisque l'azote pénétrant en T_1 est plus froid. L'expérience montre que l'oxygène de l'atmosphère du four est plus long à évacuer si l'on fait passer uniquement un courant d'azote.

IV.2.8 - Rayons X et Comptage -

La source de rayons X provient d'une anticathode en cuivre, la longueur d'onde utilisée est la raie K du cuivre $\lambda = 1,54$ Å .

Le faisceau diffracté est détecté par un compteur Geiger Müller.

Le nombre de coups est enregistré graphiquement.

Comme dans tous les diffractomètres, le compteur Geiger Müller tourne deux fois plus vite que l'échantillon.

IV.3 - REGULATION THERMIQUE -

L'élément réglant est un thermocouple platine - platine rhodié.

La température est enregistrée graphiquement à partir de ce thermocouple. La mesure précise de la température se fait au moyen d'un thermocouple chromel-alumel.

Le système de régulation est du type : A.O.I.P. PE 2500 SL n° 51. La régulation est "tout ou peu" de 200°C à 900°C, et "tout ou rien" de la température ordinaire à 200°C.

Le four est branché au secondaire d'un transformateur.

La tension du primaire peut prendre sept valeurs.

La température à atteindre est fixée en déplaçant un curseur situé au-dessus de l'échelle de température de l'enregistreur thermométrique. Ensuite, on choisit la tension à appliquer au primaire au moyen d'un index. La position de l'index est déterminée comme suit :

La tension appliquée au four en l'absence de régulation permet d'obtenir une température maximale dont la valeur est reportée sur le tableau IV,1 dans la quatrième colonne[+]. La valeur maximale de la température est fonction de la position de l'index. On place l'index sur la position permettant d'obtenir une température maximale immédiatement supérieure à la température désirée. Le dispositif de régulation agit de la manière suivante :

Lorsque la température du four dépasse la valeur

[+] Les valeurs indiquées dans la quatrième colonne dépendent de la vitesse de balayage du courant gazeux et du débit de l'eau de refroidissement.

prescrite, la tension du primaire diminue et prend la valeur correspondant à la position immédiatement inférieure de l'index. La température diminue.

Lorsque la température du four est inférieure à la valeur prescrite, la tension du primaire reprend la valeur initiale.

Le dispositif de commande de la variation de la tension est assuré par un contacteur mobile. Le contacteur a une position qui dépend de la température du four. Lorsque la température du four est inférieure à la température prescrite, le circuit électrique met en jeu la position indiquée par l'index, dans le cas contraire, ce circuit est coupé ; le courant électrique passant alors dans un circuit mettant en jeu la position inférieure indiquée par l'index.

Le tableau IV,1 indique les tensions mesurées aux bornes du four. La colonne "Tout" donne la valeur de la tension correspondant à la position de l'index lorsque la température du four est inférieure à la valeur prescrite. La colonne "Peu" donne la valeur de la tension correspondant à la position de l'index lorsque la température du four est supérieure à la valeur prescrite.

Position de l'Index	Tout (volts)	Peu(volts)	T°C
1	14	0	300
2	21	13	500
3	28	19	650
4	34	25	750
5	38	31	820
6	41	35	900
7	45	40	900

- Tableau IV,1 -

Le système de régulation ne fonctionne que jusqu'à 900°C, le four ayant été conçu pour atteindre des températures de l'ordre de 1200°C.

IV.4 - PERFORMANCES -

La précision est estimée à 0,01° en θ, où θ est l'angle de Bragg. Elle est évaluée en tenant compte de l'imprécision du réglage de l'appareil, et de la position de l'échantillon sur la butée qui n'est jamais très exactement reproductible.

La stabilisation thermique du four est satisfaisante : l'écart de la température du four à la température de consigne ne dépasse pas 3°C en valeur absolue à 900°C.

Il existe un gradient de température à l'intérieur du four, la perturbation introduite est inférieure à celle causée par la fluctuation de la température du four par rapport à la valeur de consigne.

Actuellement, ce four ne fonctionne que jusqu'à 900°C.

IV.5 - REGLAGE DE L'APPAREIL -

Le réglage diffère de celui effectué sur les autres diffractomètres de l'Institut de Magnéto-Chimie : la broche porte-échantillon est remplacée par une butée solidaire de l'enveloppe, par suite, l'angle de rotation de l'enveloppe est inférieure à 180°.

IV.5.1 - Alignement, Source, Fente d'Entrée, Axe de Rotation -

Le faisceau de rayons X doit, si ce réglage est correct, avoir pour plan de symétrie vertical, un plan diamétral de l'enveloppe.

La fente d'entrée est ouverte pour que la largeur du faisceau soit d'environ 2mm. Le préréglage se fait au moyen d'un

papier devenant fluorescent. La position de la source est fixe. L'ensemble de l'appareil, c'est-à-dire toutes les fentes de divergence et d'analyse, l'enveloppe, et le compteur Geiger, se déplace à l'aide de deux vis fixées sur le socle, assurant des déplacements rectangulaires.

La fente de sortie est ouverte au maximum.

Une tige d'acier cyclindrique est placée contre la butée porte-échantillon. Si l'alignement est correct, la moitié du faisceau doit être masquée. Un réglage plus fin de cet alignement est obtenu au moyen du compteur Geiger.

En l'absence de tige, la courbe obtenue présente un maximum aigu, d'autant plus étalé que la fente d'entrée est plus large.

La tige étant placée, l'alignement est correct, si la courbe obtenue est telle que le point à mi-hauteur du nouveau maximum ait son abscisse en θ identique à celle du maximum de la courbe précédente.

Le réglage est affiné en répétant les enregistrements pour des valeurs de plus en plus petites de la largeur de la fente d'entrée.

IV.5.2 - Alignement, Source, Fente d'Entrée, Fente de Sortie -

La fente d'entrée est largement ouverte.

Le papier fluorescent est placé derrière la fente de sortie.

L'alignement est réalisé si, en fermant progressivement la fente de sortie, les bords de l'image lumineuse se rapprochent symétriquement. Dans le cas contraire, un seul des bords de l'image se déplace, le sens du déréglage est connu.

L'alignement est obtenu en réglant le bras qui porte le compteur Geiger, la fente de sortie, la fente d'analyse.

La largeur de la fente d'entrée est diminuée.

En fin de réglage, les deux fentes de divergence étant presque fermées, on obtient une ligne lumineuse sur le papier fluorescent, si le réglage est correct.

IV.5.3 - Alignement, Source, Fente d'Entrée, Fente de Sortie, Fente d'Analyse -

On procède par enregistrements.

La position correcte de la fente d'analyse correspond au maximum de la courbe liant l'intensité à la position de la fente d'analyse.

Ce réglage est d'autant plus précis que la fente de sortie est fine. L'alignement est réalisé lorsque, les fentes d'entrée et de sortie étant presque fermées, le compteur Geiger est excité.

IV.5.4 - Réglage du Zéro de la Graduation en θ -

L'alignement étant réalisé, la graduation en θ est mise au zéro.

IV.5.5 - Réglage Angulaire de la Butée Porte-Echantillon -

C'est le réglage à renouveler avant chaque expérience. A cause de l'inertie des tuyaux assurant la circulation d'eau, et de la faiblesse du blocage de l'axe de rotation par le dispositif d'embrayage, la position de la butée porte-échantillon peut varier en cours d'expérience.

La fente d'entrée est entr'ouverte. Une plaque de verre est disposée contre la butée porte-échantillon. Plus la plaque de verre est large, suivant une direction parallèle aux rayons X, et plus le réglage est précis.

La position de la butée porte-échantillon est correcte lorsque le compteur Geiger est excité.

Deux vis sont situées sous l'enveloppe, et sont rapportées sur une fourche solidaire du socle. En manoeuvrant l'une de ces deux vis, suivant le sens du mouvement de rotation à donner, l'enveloppe, et par suite la butée porte-échantillon, tournent, les fentes de divergence et d'analyse restant fixes.

Le réglage est affiné en enregistrant le spectre d'un composé de référence.

IV.6 - EVALUATION DE LA PRECISION DES RESULTATS -

IV.6.1 - Précision sur la Détermination d'une Distance Réticulaire à Température Ordinaire -

A température ambiante, les erreurs commises ne sont dues qu'à un mauvais réglage, et à une position incorrecte de l'échantillon sur la butée.

L'erreur absolue sur θ est évaluée à $1,75.10^{-4}$ radian (1.10^{-2} degré).

$$2\,a\,\sin\theta = k\lambda \qquad (1)$$

a : distance réticulaire

θ : angle de Bragg

k : ordre du spectre

En différenciant (1), nous avons :

$$da = \frac{a}{\operatorname{tg}\theta} \cdot d\theta \qquad (2)$$

da : erreur absolue commise sur la valeur de a

da est d'autant plus faible que θ est grand.

IV.6.2 - Précision sur la Détermination d'une Distance Réticulaire à une Température T -

$$a_T = a_o (1 + \alpha \Delta T) \qquad (3)$$

a_T : distance réticulaire à la température T

a_o : distance réticulaire à la température T_o

$\Delta T = T - T_o$ avec $T > T_o$

α : coefficient de dilatation thermique.

L'erreur commise a deux origines :

-l'une des causes a été citée à l'alinéa précédent

-l'autre cause est l'erreur commise sur la détermination de la température.

La température du four fluctue autour de la valeur de consigne. L'écart maximum est de 3°C. Si l'on prend pour valeur de la température celle à laquelle se forme le sommet de la raie, l'erreur commise est due à l'inertie thermique. En effet, la tête du thermocouple de mesure est située à proximité de l'échantillon, la température mesurée correspond de ce fait à celle qu'aura l'échantillon quelques instants plus tard. Ce temps de décalage dépend de la distance de la tête du thermocouple à l'échantillon, de la conductibilité calorifique de l'échantillon , de l'atmosphère gazeuse et enfin, de la température.

Une borne supérieure de l'erreur est de 3°C, soit la moitié de l'amplitude de la fluctuation de la température du four autour de la valeur de consigne. Cette valeur est déduite expérimentalement.

Soit, dT : l'erreur absolue commise sur la température

da_T : l'erreur absolue commise sur la valeur de la distance réticulaire, conséquence de la mesure imprécise de la température.

De (3), nous tirons :

$$da_T = a \,.\, \alpha \,.\, dT \qquad (4)$$

L'erreur globale est :

$$|da| \leqslant |da_\theta| + |da_T|$$

$$|da| \leqslant a\,|\,\mathrm{cotg}\,\theta\; d\theta + \alpha\; dT\,| \qquad (5)$$

$\alpha \sim 10^{-5}$ (coefficient de dilatation thermique du nickel)

$d = 1{,}75.10^{-4}$

$\theta = 26° \rightarrow \mathrm{cotg}\,\theta \sim 2$

L'erreur commise sur la température a la même importance que celle commise sur θ si,

$$da_\theta = da_T$$

soit $dT = 35°C$

L'erreur commise sur la température est négligeable.

Son importance est de moins en moins négligeable au fur-et-à-mesure que θ augmente, puisque da_θ diminue.

Pour $\theta = 45°$ $dT = 17°C$

IV.6.3 - Précision sur la Détermination de la Mesure d'un Coefficient de Dilatation Thermique -

$$\alpha = \frac{\Delta a}{a_T} \quad \frac{1}{\Delta T}$$

Le calcul suivant s'applique à la mesure d'un coefficient de dilatation moyen.

$$a = a_{T + \Delta T} - a_T$$

$d(\Delta a)$: erreur absolue commise sur **a**

$d(\Delta T)$: erreur absolue commise sur **T**

$d(\Delta a) = 2\, da_T$

$d(\Delta T) = 2\, dT$

$a_T \gg \Delta a$ $\qquad\qquad$ $\dfrac{da_T}{a_T} \ll \dfrac{d(\Delta a)}{a}$

en posant que :

$$da = a\,(da_\theta + da_T)$$

en remarquant que :

$$a = a\,.\alpha\,.\,\Delta T$$

Il vient finalement,

$$\left|\frac{d\alpha}{\alpha}\right| \ll 4\left|\frac{dT}{\Delta T}\right| + 2\left|\frac{\cot g\theta\,.\,d\theta}{\alpha\,.\,\Delta T}\right|$$

L'erreur est d'autant plus faible que : $\Delta T, \theta, \alpha$, sont grands.

IV.7 - MESURE DU COEFFICIENT DE DILATATION DU NICKEL -

Le nickel employé est pur à 99,5 % (Rhône Poulenc n° 25 821). L'échantillon est constitué d'un mélange de ciment alumineux et de poudre de nickel cuit à 400°C. L'échantillon est indéformable. Il est poli, afin de présenter une surface plane aux rayons X. Le but de l'expérience était de voir si la position de la butée porte-échantillon ne variait pas avec la température.

IV.7.1 - Résultats -

Pour la raie 2,2,0 du nickel.

θ	d_{220}	T	$10^6 \alpha^{\Delta T}$
38,26	1,2440	22°	
38,09	1,2485	276	14,2
37,98	1,2516	433	15,8
37,82	1,2561	661	15,7
37,70	1,2595	812	18,3

- Tableau IV,2 -

$\alpha^{\Delta T}$: coefficient de dilatation moyen.

Ces résultats sont comparés sur la figure IV,4 avec ceux publiés par Souder et Hidner (1).

IV.7.2 - Discussion des Résultats -

$\Delta T = 200°C$

$dT = 3°C$

$\cotg(38,26) \sim 1,3$

$d\theta = 1,75\ 10^{-4}$

$$\frac{d\alpha}{\alpha} \leqslant 4.\ \frac{3}{200} + 2.\ \frac{1,3.1,75.10^{-4}}{10^{-5}\ .\ 200} = 0,06 + 0,15$$

$$d\alpha = 0,2\alpha$$

Les points obtenus sont en accord avec ceux de Souder et Hidner, et se situent dans la marge d'erreur calculée.

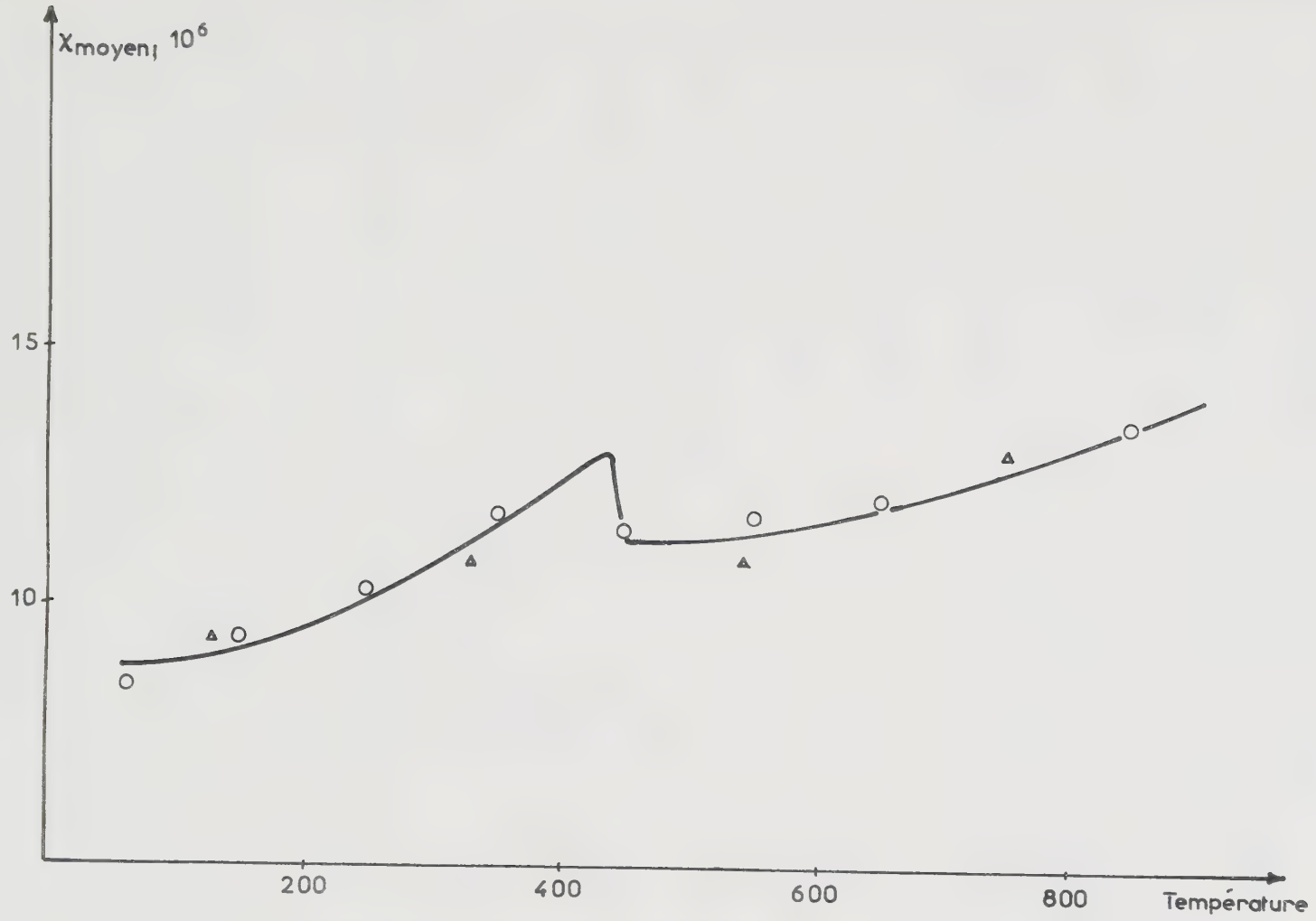


FIG IV 4 . Variation du coefficient de dilatation thermique du nickel.

o Courbe de Souder et Hidner.

Δ Mesures.

L'erreur relative qui est égale à 20 % est trop importante.

Cette erreur diminue si θ augmente.

Le but de l'expérience étant de vérifier que la position de la butée porte-échantillon est indépendante de la température, l'erreur due à une variation de cette position est d'autant plus nette que la raie correspond à un angle de Bragg faible, cela justifie que le test ait été exécuté en prenant comme référence la raie 2, 2, 0.

Pour déterminer avec précision un coefficient de dilatation thermique, il faut améliorer les points suivants :

- Améliorer la précision sur la mesure de température
- Prendre comme références les raies correspondant à de grandes valeurs de θ .
- Améliorer la précision sur la mesure de θ en utilisant la méthode d'étalonnage interne
- Utiliser une longueur d'onde plus courte, le nombre de raies observées augmentant, la précision sur la détermination du paramètre de la maille augmente.

La précision maximum que nous aurions pu atteindre, pour $\theta = 84°$

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = 0,08$$

Sous de telles incidences, l'intensité des raies est faible et il n'est pas assuré que, dans ces conditions, le pointé des raies se fasse avec une précision justifiant l'exploration du spectre pour des valeurs angulaires si grandes.

La mesure précise d'un coefficient de dilatation thermique se révélant délicate, nous avons préféré faire une expérience d'un type différent pour vérifier que les dilatations thermiques des différentes parties du four n'avaient aucun effet préjudiciable sur le réglage de l'appareil.

IV.8 - DETERMINATION DU PARAMETRE DE LA MAILLE CRISTALLINE DU CHLORURE DE CESIUM -

Le système cristallin du chlorure de césium est cubique-simple, de la température ordinaire jusqu'à 469°C, au-delà, il devient cubique, faces centrées.

La mesure du paramètre de la maille de part et d'autre du point de transition est un moyen plus sensible de vérifier que le réglage du four reste correct lorsque la température augmente.

Résultats :

a	T
+ 4,12000 ± 0,0005 Å	20°C
+ 7,074 ± 0,002 Å	469°
4,1256 ± 0,002 Å	20°C
7,08 ± 0,02 Å	472°C

- Tableau IV,3 -

+ : résultats publiés par P.H.Ruuskanen (1964)

La mesure de la température de transition est la moyenne des températures T_1 et T_2.

T_1 : température où la raie 2,1,0 commence à disparaître

$T_1 = 468°$

T_2 : température mesurée lorsque la raie 2,1,0 a disparu

$T_2 = 476°$

La raie 2,1,0 commence à disparaître lorsque la fluctuation de la température du four fait que celle-ci ne correspond plus au domaine de stabilité de Cs Cl cubique simple.

pour T_1 = 468°, la valeur maximale de la température est de 469°5. Ce résultat est en accord avec la valeur relevée par l'auteur (2).

La bonne concordance de ces résultats montre que la position de la butée porte-échantillon n'est pas déréglée.

- Conclusion -

Le four utilisé est d'un emploi simple et pratique. Il est possible de faire le vide ou de faire passer en permanence un gaz inerte dans le four. L'étude d'échantillons chimiquement sensibles à une action combinée de l'oxygène et de la température est possible. Les fours (2), (4), ne semblent pas être susceptibles de permettre l'étude d'échantillons chimiquement sensibles.

A l'inverse de certains auteurs (3), il n'est pas nécessaire de faire une correction, fonction de la température, des valeurs angulaires relevées, la position de la butée porte-échantillon étant stable.

Par contre, il faut refaire fréquemment le réglage de la butée porte-échantillon, ceci, à cause de l'inertie des tuyaux en caoutchouc de circulation d'eau. Il serait souhaitable d'installer un dispositif permettant d'augmenter progressivement la température du four, d'installer aussi, un dispositif de commande du bras portant le compteur et qui permettrait de communiquer à ce bras des mouvements d'oscillation, d'amplitude réduite, autour d'une position définie.

Pour effectuer des mesures précises, et éviter les erreurs de mesures commises sur la température et la position des raies, il paraît indispensable d'utiliser la méthode de "l'étalon interne".

Deux étalons paraissent être pratiques à utiliser.

L'or : métal difficilement oxydable, très diffractant aux rayons X. Il fond à 1064°. Il n'existe pas de changement de phase. La variation du paramètre cristallin est connue avec précision (5).

L'alumine : le corindon est inerte chimiquement. Il fond au-delà de 2000°C. Il est rhomboédrique, (le coefficient de dilatation est une propriété tensorielle).

- Bibliographie -

(1) SOUDER,HIDNER - Phys.Rev. 2 17-373 - 1921

(2) POY,HONEN, RUUSKANEN A. - Am.Acad.Sci.Fenn. Ser. A.VI - 1964 - 146 -
"X Ray investigation of the transition of CsCl at 469°C"

(3) C.BERGER, L.EYRAUD, M.RICHARD, RIVIERE - Bulletin de la Société Chimique de France 2 628-633,1966

(4) G.PERINET - Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie 4 - 702-703, 1965

(5) ESSER, EUSTERBROK - Arch.Einsenhuttenw. 14 - 346,1940

========

- APPENDICE -

STATISTIQUE DE WILSON (35)

- Introduction -

Dans un cristal sans éléments de symétrie et contenant un nombre suffisamment grand d'atomes, la probabilité pour que l'intensité de la raie h,k,l soit comprise entre I et I + dI est :

$$P(I) = \frac{1}{\sum f_j^2} \exp\left(- I / \sum f_j^2 \right) \qquad (1)$$

f_j : facteur de diffusion atomique

j : indice variant de 1 à N, s'il y a N atomes dans la maille

On avait remarqué empiriquement (38), que pour un cristal centrosymétrique, la probabilité, pour que F(h,k,l) soit compris entre F et F + dF, est :

$$P(F) = (2\pi \sum f_j^2)^{-1/2} \exp(- F^2 / 2 \sum f_j^2) \qquad (2)$$

La valeur moyenne de l'intensité est toujours égale à $\sum f_j^2$, que le cristal soit centrosymétrique ou non. Par contre, la valeur moyenne de $|F|$ varie suivant que la structure est centrée ou non. Le rapport de ces deux moyennes permet de prévoir l'existence d'un centre ou son absence.

- Théorème -

Les facteurs de structure $F(h,k,l) = X + iY$ d'un cristal, se répartissent dans le plan complexe X,Y selon une fonction de Gauss.

$$_1P(X,Y)dX\ dY = (\pi \sum f_j^2)^{-1} \exp\left[-(X^2+Y^2) / \sum f_j^2 \right] dX\ dY \quad (3)$$

et lorsque la structure est centrosymétrique, la formule (2) devient :

$$-_1P(X)\ dX = \left(2\pi \sum f_j^2 \right)^{-1/2} \exp\left[- X^2/2\sum f_j^2 \right] dX \quad (4)$$

- Démonstration -

$$F(h,k,l) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\ 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5)$$

Dans le plan complexe X, Y, le vecteur $\vec{F}$ est la somme de vecteurs $\vec{f_j}$, dont le module est $|f_j|$ et l'argument θ ou $\theta = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$.

$$m_j = f_j \cos (2\pi \vec{R}.\vec{r_j}) \quad (6)$$

$$\vec{R} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

$$\vec{r_j} = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$$

a, b, c : paramètre de la maille cristalline

A,B,C : paramètre de la maille du réseau réciproque

Le théorème de la limite centrale de Cramer établit qu'une somme d'un grand nombre, N, de variable aléatoire m_j dont la valeur moyenne est $\langle m_j \rangle$, et dont l'écart quadratique est α_j^2 est distribuée autour de :

$$m = \sum_{1}^{N} \langle m_j \rangle$$

avec un écart quadratique :

$$A^2 = \sum_{1}^{N} \alpha_j^2$$

Choisissons l'origine au centre de gravité de la maille, il vient :

$$\sum_{1}^{N} f_j \, r_j = 0 \qquad (7)$$

La valeur moyenne des coordonnées atomiques est 0,5.

Pour de grandes valeurs de $\vec{R}$, le terme $\cos(2\pi \vec{R}.\vec{r_j})$ est nul en moyenne.

L'écart quadratique est : $\alpha_j^2 = \frac{1}{2} f_j^2$ (voir équation 18)

La valeur de A est telle que :

$$A^2 = \sum_{1}^{N} \alpha_j^2 = \frac{1}{2} \sum_{1}^{N} f_j^2$$

La probabilité pour que X soit compris entre X et X + dX, a alors l'expression d'une fonction de Gauss.

$$P(X)\,dX = (2\pi)^{-1/2} A^{-1} \exp(-X^2/2A^2)dX \qquad (8)$$

La probabilité pour que Y soit compris entre Y et Y + dY a la même expression, soit :

$$P(Y)\,dY = (2\pi)^{-1/2} B^{-1} \exp(-Y^2/2B^2)dY \qquad (9)$$

ou $n_j = f_j \sin 2\pi (\vec{R} \cdot \vec{r_j})$

$\langle n_j \rangle = 0$

β_j : écart quadratique pour n_j

$$B = \sum_{1}^{N} \beta_j$$

Par suite, la probabilité pour que F soit compris entre F et F + dF est telle que :

$$P(F)\,dF = P(X) \cdot P(Y)\,dX\,dY$$

posons $P(F)\,dF = P(X,Y)\,dX\,dY$

$$P(X,Y)dX\ dY = (\pi \sum f_j^2)^{-1} \exp\left[-(X^2 + Y^2)/\sum f_j^2 \right] dX dY \quad (3)$$

Cette expression est celle que nous avons donnée pour les cristaux non centrosymétriques.

Cependant, les conditions supposées par la formule (3) sont :

$$\langle m_j \rangle = f_j \left\langle \cos (2\pi \vec{R}.\vec{r}_j) \right\rangle = 0 \quad (10)$$

$$\langle n_j \rangle = f_j \left\langle \sin (2\pi R.r_j) \right\rangle = 0 \quad (11)$$

$$\alpha_j^2 = \left\langle \langle m_j \rangle - f_j \cos (2\pi \vec{R}.\vec{r}_j) \right\rangle = \frac{1}{2} f_j^2 \quad (12)$$

$$\beta_j^2 = \left\langle \langle n_j \rangle - f_j \sin (2 \quad R.r_j) \right\rangle = \frac{1}{2} f_j^2 \quad (13)$$

L'équation (11) est toujours valable, puisque les réflexions h,k,l correspondent à une valeur opposée pour la partie imaginaire du facteur de structure des réflexions $\bar{h},\bar{k},\bar{l}$.

Les autres équations supposent que $\vec{R}$ est suffisamment grand.

- Cristal non centrosymétrique -

Pour des valeurs de $\vec{R}$ petites, la valeur moyenne $\langle m_j \rangle$ n'est plus nulle, soit m cette valeur, dans ce cas, la formule (3) devient :

$$P(X,Y)\ dX\ dY = (2\pi A B)^{-1} \exp\left[-(X-m)^2/2A^2 - Y^2/2B^2 \right] dX\ dY \quad (14)$$

La valeur moyenne de l'intensité I,

$$\langle I \rangle = \iint_{-\infty}^{+\infty} (X^2 + Y^2)\, P(X,Y)\ dX\ dY$$

$$\langle I \rangle = (2\pi A\,B)^{-1} \iint_{-\infty}^{+\infty} (X^2 + Y^2) \exp\left[-(X-m)^2/2A^2 - Y^2/2B^2\right] dX\,dY \qquad (15)$$

$$\langle I \rangle = A^2 + B^2 + m^2 \qquad (16)$$

Pour calculer la valeur moyenne de m_j, il faut faire la moyenne des valeurs pour les réflexions h,k,l comprises dans une région de l'espace réciproque ou $|R|$ a sensiblement la même valeur.

Si nous nommons Ψ l'angle des deux vecteurs $\vec{R}$ et $\vec{r}_j$ et Φ l'angle correspondant pour que nous ayons un système de coordonnées sphériques, en intégrant pour Ψ variant de 0 à π et Φ de 0 à 2π .

$$\langle m_j \rangle = (f_j/4\pi) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos(2\pi r_j.R.\cos\Psi)\sin\Psi\, d\Psi\, d\Phi$$

$$\langle m_j \rangle = f_j \frac{\sin 2\pi r_j R}{2\pi r_j R} \qquad (17)$$

L'équation (12) devient alors,

$$\sigma_j^2 = \langle m_j^2 \rangle - m^2$$

$$\sigma_j^2 = f_j^2/4\pi \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(2\pi r_j.R.\cos\Psi)\sin\Psi\,.d\Psi\,d\Phi - f_j \frac{\sin^2(2\pi r_j.R)}{(2\pi r_j R)^2}$$

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{2} f_j^2 \left[1 + \frac{\sin 4\pi r_j R}{4\pi r_j R} - \frac{2\sin^2(2\pi r_j R)}{(2\pi r_j R)^2}\right] \qquad (18)$$

$\sigma_j^2 \to \frac{1}{2} f_j^2$ pour R grand, mais voisin de 0 lorsque R diminue.

De même,

$$\beta_j^2 = \frac{1}{2} f_j^2 \left[1 - \frac{\sin 4\pi r_j R}{4\pi r_j R} \right] \qquad (19)$$

Afin de calculer A, B, m, il convient de sommer pour toutes les valeurs de j. Ce calcul que nous ne développerons pas suppose que la densité électronique dans la maille est uniforme. La valeur moyenne de I est à peu près confondue avec la valeur asymptotique dès que $R > \frac{1}{2a}$, à 10 % près, si a est le plus petit paramètre de la maille.

- Cristal Centrosymétrique -

$$m_j = 2 f_j \cos (2\pi \vec{R} . \vec{r_j})$$

$$n_j \equiv 0$$

Pour R grand,

$$\langle m_j \rangle = 0$$

$$\langle n_j \rangle \equiv 0$$

$$m = 0$$

$$A^2 = \sum_1^{\frac{1}{2}N} {}_j^2 = 2 \sum f_j^2 = \sum f_j^2$$

d'où, $P(X)\,dX = (2\pi)^{-1/2} A \exp(-X^2/2A^2)\,dX$

$$= (2\pi \Sigma f_j^2)^{-1/2} \exp(-X^2/2\Sigma f_j^2)\,dX \qquad (20)$$

- Groupes Centrés -

Afin d'appliquer sans modification les résultats de cette discussion, il faut faire le calcul à partir de la maille simple, cependant, il convient de remarquer que la moyenne des intensités non nulles augmente, si bien que la moyenne des intensités non nulles et systématiquement nulles, reste égale à Σf_j^2 .

- Effets des autres éléments de symétrie -

Ils ne changent pas la fonction de distribution, mais provoquent des effets de zone.

Calcul du rapport $\rho = \frac{\langle F \rangle^2}{\langle I \rangle}$

La probabilité pour que I soit compris entre I et I + dI est la même que la probabilité pour que F soit compris entre $\sqrt{I}$ et $\sqrt{I} + d\sqrt{I}$

$$P(I)dI = 2 \quad P(x,y)\sqrt{I}.\ d\sqrt{I} = \pi\ P(x,y)dI$$

$2\pi\sqrt{I}\,d\sqrt{I}$: surface de la couronne.

Pour les cristaux non centrés,

$$_1P(I)dI = (\sum f_j^2)^{-1} \exp(-I/\sum f_j^2)dI \qquad (21)$$

Pour les cristaux centrés,

$$_{\frac{}{1}}P(I)\ dI = (2\pi I \sum f_j^2)^{-1/2}.\ \exp(-I/2 \sum f_j^2)dI \qquad (22)$$

puisque $I = X^2$

La structure est non centrée si,

$$\langle |F| \rangle = \int_0^\infty \sqrt{I}.\ P(I)dI = (\sum f_j^2)^{-1} \int \sqrt{I} \exp(-I/\sum f_j^2)dI$$

$$\langle |F| \rangle = \frac{1}{2} (\pi \sum f_j^2)^{1/2}$$

$$\rho = \frac{\langle |F| \rangle^2}{\langle I \rangle} = \frac{\pi}{4} \frac{\sum f_j^2}{\sum f_j^2} = 0,785 \qquad (23)$$

La structure est centrée si,

$$\langle |F| \rangle = (2\pi I \sum f_j^2)^{-1/2} \int_0^\infty I \exp(-I/2 \sum f_j^2)dI$$

$$\langle |F| \rangle = (2\sum f_j^2/\pi)^{1/2}$$

$$= 2/\pi = 0,637 \qquad (24)$$

- Courbe de Rogers (36) -

Posons $z = \frac{I}{\langle I \rangle}$, chaque intensité est exprimée sous la forme d'une fraction de l'intensité moyenne locale. La probabilité pour que z soit compris entre z et z + dz est telle que,

$$P(I)dI = \langle I \rangle . P(z)dz \qquad \text{puisque } dI = \langle I \rangle \, dz$$

or $\langle I \rangle = \sum f_j^2$

de (21) et (22), on tire :

$${}_1P(z)dz = \exp(-z)dz$$

$${}_{\frac{1}{1}}P(z)dz = (2\ z)^{-1/2} \exp(-\frac{1}{2}z)dz$$

Les fractions N(z), des réflexions dont les intensités sont inférieures ou égales à z, sont :

$${}_1N(z) = 1 - \exp(-z)dz$$

$${}_{\frac{1}{1}}N(z) = \mathrm{erf}(\frac{1}{2}z)^{1/2}$$

erf x : est la fonction d'erreur (40)

Ces deux fonctions sont comparées sur la figure . Cette méthode est un moyen supplémentaire pour se prononcer dans le cas où la valeur trouvée pour le rapport de Wilson est peu interprétable.

Vu et approuvé
Bordeaux, le 19
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 19
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN